Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

175. BAND, 4. HEFT

MIT 16 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 1. JULI 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel; Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann, und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 175 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen Seite

Schulek, E., und A. Endröi-Havas, Beiträge zur Bestimmung der gebundenen und freien Kohlensäure. I. Über die mikroanalytische Bestimmung von Alkalicarbonat und Alkalihydroxyd nebeneinander 241

Beníšek, L., Über die polarographische Bestimmung von Cystin und Cystein in der Wolle. Mit 7 Textabbildungen 244

Knapstein, H., Zur Bestimmung von Strontium-90 in Wasserproben durch Ionenaustauschverfahren. Mit 1 Textabbildung 255

Polak, H. L., und G. den Boef, Die Anwendung von Kaliummanganat in der quantitativen Analyse. V. Die Stabilität von Kaliummanganatlösungen bei höheren Temperaturen 265

Kainz, G., und H. Horwatitsch, Zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge bei der Elementaranalyse. II. Mitteilung. Herstellung hochaktiver Rohrfüllungen für die N-Bestimmung. Mit 5 Textabbildungen 272

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der L. Eötvös-Universität, Budapest (Ungarn)

Beiträge zur Bestimmung der gebundenen und freien Kohlensäure

I. Über die mikroanalytische Bestimmung von Alkalicarbonat und Alkalihydroxyd nebeneinander

Von
E. Schulek und A. Endröi-Havas

(Eingegangen am 15. Oktober 1959)

Bei den bekannten Methoden zur Nebeneinanderbestimmung von Alkalicarbonat und Alkalihydroxyd nach Winkler[8] und Warder[7] wirkt der CO_2-Gehalt der Luft störend, besonders wenn nur kleine Carbonatgehalte zu erfassen sind. Ein zweckmäßiges und einfaches Verfahren zur Ausschaltung des CO_2-Einflusses ist von Tinsley, Taylor u. Moore[6] vorgeschlagen worden. Es besteht darin, daß man die zu untersuchende Lösung mit Petroläther überschichtet. Nach unseren Erfahrungen ist das Überschichten mit Pentan mit Gehalten an Propan und Butan noch wirksamer. Der Dampfdruck dieser Mischung ist hoch und die Dämpfe sind schwer genug, um die Luft aus dem Titrierkolben zu verdrängen. Das Verfahren hat sich schon bei sehr verschiedenen Untersuchungen bewährt[1–5].

Die von uns festgestellte verhältnismäßig große Löslichkeit von Kohlendioxyd in Pentan stört nicht, weil das gelöste CO_2 mit den Pentandämpfen entweicht und so von der unten befindlichen wäßrigen Phase ferngehalten wird. Läßt man mit Kohlendioxyd gesättigtes, Propan und Butan enthaltendes Pentan in einem offenen Gefäß stehen, verliert es seinen Kohlensäure- bzw. Luftgehalt.

Über die Wirkung der Pentanschicht bei Titrationen mögen folgende Versuche orientieren. Titriert man 0,1 n Natronlauge oder 0,1 n $Ba(OH)_2$-Lösung mit 0,1 n Salzsäure, Perchlorsäure oder Essigsäure ohne Pentanschicht gegen Phenolphthalein als Indicator, so ergeben sich um 0,1 bis 0,3% zu niedrige Resultate. Bei der Titration von 0,01 n Lauge mit 0,01 n Säure steigen die Fehler auf etwa −4%. Das Titrationsende ist unscharf und wird ganz besonders unsicher, wenn man umgekehrt 0,01 n Säure mit 0,01 n Lauge titriert, da die durch Phenolphthalein eben rot gefärbte Lösung im allgemeinen bereits nach 1 sec wieder farblos wird. Setzt man der Lösung einen Überschuß von 5 Tropfen 0,01 n Lauge (0,14 ml) zu, behält die Lösung ihre blaßrote Farbe 3 min hindurch bei.

Überdeckt man die Flüssigkeitsoberfläche mit einer Pentanschicht, tritt die Entfärbung nach Erreichen des Titrationsendes im allgemeinen erst nach 25 sec ein. 1 Tropfen überschüssige 0,01 n Maßlösung verlängert die Zeit bis zur Entfärbung auf 1 min, mit 2 Tropfen Überschuß wird die Lösung nach 2 min farblos.

Da das Pentan das Eindringen der Luftkohlensäure in die Flüssigkeit unseren Erfahrungen nach vollkommen verhindert, sollte man erwarten, daß die einmal rot gefärbte Flüssigkeit ihre Farbe dauernd beibehält. Wie die letzten Zahlen zeigen, trifft dies aber nicht zu. Als wesentliche Ursache der Entfärbung sehen wir hier strukturelle Veränderungen des Phenolphthaleins, also die Aufspaltung der Lactonbindung, an. Sie muß sich schon in der sehr schwach alkalischen Lösung allmählich vollziehen. Zum Beweis, daß dies so ist, haben wir je 10 ml 0,01 n $Ba(OH)_2$-Lösung mit Pentan überdeckt und dann auf die übliche Weise mit 3—4 Tropfen Phenolphthaleinlösung gefärbt. Dabei kann beobachtet werden, daß die Farbe der Lösungen nach 20—30 min wesentlich blasser geworden ist. Um die durch die Entfärbung bedingte Unsicherheit zu vermeiden, gehen wir bei der Titration von alkalischen Lösungen so vor, daß wir zu Beginn der Titration nur 1—2 Tropfen Indicatorlösung verwenden und gegen Ende der Titration erneut 2—3 Tropfen zugeben.

Bei der Analyse carbonathaltiger Alkalihydroxydlösungen ist zu berücksichtigen, daß $BaCO_3$ durch Wasser leicht hydrolysiert wird. Um die Hydrolyse zurückzudrängen, geben wir der Lösung Äthanol und Bariumchlorid zu. Die Fällung selbst bewirken wir mit klarer 0,05 n $Ba(OH)_2$-Lösung, weil diese sicher carbonatfrei ist. Nach Überdecken der Lösung mit Pentan und Absetzenlassen des Bariumcarbonatniederschlages titrieren wir den $Ba(OH)_2$-Überschuß und das vorhandene Alkalihydroxyd mit 0,1 n Salzsäure. Der Indicator wird dabei in der bereits beschriebenen Weise zugesetzt.

Arbeitsvorschrift

Reagentien. 0,05 n $Ba(OH)_2$-Lösung in 40%igem Äthanol. Der Faktor wird gegen CO_2-freie 0,1 n Salzsäure eingestellt (siehe unten). Weitere Reagentien sind $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ krist., Pentan (zweckmäßig Propan und Butan enthaltend), 1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung.

Bestimmung. Man versetzt 30 ml (genau gemessen) der zu untersuchenden carbonathaltigen, etwa 0,1 n Lauge in einem Kolben mit Schliffstopfen mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung als Indicator und titriert mit 0,1 n Salzsäure. Gegen Ende der Titration kocht man die Lösung tüchtig aus, kühlt ab, überschichtet mit etwa 10 ml Pentan und titriert nach Hinzufügen weiterer 4 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu Ende. Der Säureverbrauch (A ml) entspricht der Summe Alkalicarbonat und Alkalihydroxyd.

Auf ähnliche Weise, doch ohne Auskochen, titriert man 10 ml der 0,05 n $Ba(OH)_2$-Lösung unter Pentan.

Eine weitere Probe von 30 ml der zu untersuchenden Lösung wird nun mit 10,00 ml 0,05 n $Ba(OH)_2$-Lösung unter Pentan vermischt, im Reaktionsgemisch wird

0,5 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ gelöst, und unter Verwendung von im ganzen 6 Tropfen Phenolphthaleinlösung als Indicator (2 Tropfen anfangs, 4 Tropfen gegen Ende) wird mit 0,1 n Salzsäure titriert. Nach Abzug der auf die $Ba(OH)_2$-Lösung entfallenden Menge 0,1 n Säure entspricht der verbleibende Säureverbrauch (B ml) dem Alkalihydroxydgehalt der Lösung. Der Carbonatgehalt ergibt sich aus der Differenz A—B.

Um die Anwendbarkeit der Methode zu prüfen, titrierten wir Lösungsgemische von genau bekanntem Hydroxyd- und Carbonatgehalt nach der Arbeitsvorschrift.

Die erforderliche Natriumhydroxydlösung wurde nach dem Kalkverfahren von L. W. Winkler hergestellt. Die komplexometrische Titration der konzentrierten Lösung ergab einen Kalkgehalt von 33,3 mg $Ca(OH)_2$ im Liter. Die konzentrierte Lösung wurde dann mit sorgfältig ausgekochtem, dest. Wasser bis auf 0,1 n Stärke

Tabelle. *Analyse von NaOH-$KHCO_3$-Gemischen*

Angewandt		Verbrauch an 0,1 n Salzsäure		
0,1 n $KHCO_3$-Lösung	0,1 n NaOH-Lösung	für die Summe NaOH + $KHCO_3$	für NaOH allein [die für $Ba(OH)_2$ benötigte Menge (6,59 ml) ist abgezogen]	gefunden 0,1 n $KHCO_3$-Lösung
ml	ml	ml	ml	ml
0,30	29,54	29,84	29,54	0,30
0,60	29,54	30,14	29,53	0,61
0,90	29,54	30,44	29,51	0,93
1,20	29,54	30,74	29,52	1,22
1,50	29,54	31,04	29,52	1,52

verdünnt. In der verdünnten Lösung wurde der Carbonatgehalt nach der obigen Arbeitsvorschrift bestimmt. Er ergab sich im Mittel von fünf sehr gut übereinstimmenden Titrationen zu 0,0176 g CO_2 im Liter.

Zur Herstellung der Carbonatlösung diente umkristallisiertes Kaliumhydrogencarbonat, das in einem mit CO_2 gefüllten Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet wurde. Genau gewogene Mengen des Salzes wurden in frisch ausgekochtem und abgekühltem dest. Wasser zu einer 0,1 n Lösung gelöst.

Die Tabelle enthält die Ergebnisse einiger Analysen von Gemischen der NaOH- und $KHCO_3$-Lösung (Die Korrekturen für den Carbonatgehalt der NaOH-Lösung sind in den Resultaten bereits berücksichtigt). Man erkennt, daß die gefundenen $KHCO_3$-Mengen mit den Sollwerten sehr befriedigend übereinstimmen.

Zusammenfassung

Die Störungen, die sich bei der Titration von 0,01 n Säuren oder Laugen in Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator durch den CO_2-Gehalt der Luft ergeben, können nach den Versuchen der Verfasser ausgeschaltet werden, wenn man die Flüssigkeitsoberfläche mit (Propan und Butan enthaltendem) Pentan bedeckt. Es wird ferner festgestellt, daß die Ursache der Entfärbung des Phenolphthaleins bzw. das Verblassen der Farbe in alkalischen Lösungen auch im Falle verdünnter

Laugen in der teilweisen Spaltung der lactonartigen Bindung im Phenolphthalein zu suchen ist. Es empfiehlt sich daher, vor dem Endpunkt der Titration erneut einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zuzusetzen. Bei Verwendung von $Ba(OH)_2$-Lösung als Fällungsreagens lassen sich auch kleine Carbonatgehalte in Alkalilaugen genau bestimmen.

Literatur

[1] LASZLOVSZKY-GROMA, G.: Acta pharmac. hung. **26**, 63 (1956). — [2] PUNGOR, E., u. E. E. ZAPP: diese Z. **171**, 161 (1959). — [3] SCHULEK, E., u. Mitarb. Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 4 (1958); Acta chim. Acad. Sci. hung. **20**, 359, 443 (1959); **21**, 91 (1959); vgl. diese Z. **166**, 453 (1959). — [4] SCHULEK, E., u. L. MAROS: Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 195 (1959); vgl. diese Z. **174**, 59 (1960). — [5] SCHULEK, E., D. SZAKACS u. M. SZAKACS: diese Z. **151**, 1 (1956). — [6] TINSLEY, J., T. G. TAYLOR u. J. H. MOORE: Analyst **76**, 300 (1951); vgl. diese Z. **136**, 451 (1952). — [7] WARDER, R. B.: Amer. Chem. J. **3**, No. 1 (1881/82); Chem. News **43**, 228 (1881); vgl. diese Z. **21**, 102 (1882). — [8] WINKLER, CL.: in TREADWELL, Quantitative Analyse, S. 484 (1917).

Prof. Dr. E. SCHULEK, Budapest VIII., Muzeum-körút 4/b (Ungarn)

Aus dem Wollforschungsinstitut Brno (Tschechoslowakei)

Über die polarographische Bestimmung von Cystin und Cystein in der Wolle

Von
LADISLAV BENÍŠEK

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 15. Februar 1960)

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Wolle und deren Veränderungen stehen oft in engem Zusammenhang mit dem Schwefelgehalt der Wolle, und es ist daher eine genaue und verläßliche Methode zur Bestimmung des Schwefels in der Wolle, der hauptsächlich als Cystin und Cystein vorkommt, notwendig.

Zur polarographischen Bestimmung von Cystin und Cystein in der Wolle sind folgende Methoden bekannt:

Die Methode nach BRDIČKA[1] verwendet die katalytische Cystin- und Cysteinstufe in ammoniakalischer Lösung von Kobaltchlorid. Diese Methode gibt jedoch sehr niedrige Werte[4]. Nach SLÁDEK u. LIPSCHÜTZ[10] wird dies durch die im Wollhydrolysat anwesenden Aminosäuren verursacht, von denen Tryptophan, Histidin, Arginin und Phenylalanin die Cystin/Cystein/-Stufe unterdrücken.

Ein weiterer Nachteil der Methode von BRDIČKA ist die Tatsache, daß die Summe des Cystin- und Cysteingehaltes bestimmt wird, da beide Komponenten eine katalytische Wirkung haben. Bei der Analyse des Wollhydrolysates interessiert jedoch oft der getrennte Cystin- oder Cysteingehalt. Zur Erkennung des Reduktionsgrades des Cystins in der Wolle durch Thioglykolsäure ist es z. B. nötig, den Cystin- und Cysteingehalt separat zu bestimmen.

Die Methode von STRICKS, KOLTHOFF u. TANAKA[11] beruht auf der Cystinreaktion im Wollhydrolysat zu Cystein durch Überschuß von Natriumsulfit bei p_H 9:

$$RSSR + SO_3^{2-} \rightleftarrows RS^- + RSSO_3^-.$$

Das durch Reduktion gebildete Cystein wird amperometrisch mit Quecksilberchlorid titriert, welches das Cystein als Mercaptid ausfällt. Der erste Überschuß an Quecksilberchlorid wirkt sich polarographisch durch die Stufe Hg^{2+} aus.

Polarographiert man vor der Reduktion durch Sulfit, so kann die ursprüngliche Menge des Cysteins in der Wolle errechnet werden. Nach der Reduktion mit Sulfit ergibt sich die Summe Cystin + Cystein, woraus dann der eigentliche Cystingehalt ermittelt wird. Dieses Verfahren haben LEACH[8] und HUMAN[4] zur Bestimmung des Cystins und Cysteins in der Wolle verwendet. Nach SCHÖBERL[9] stimmen die Ergebnisse der amperometrischen Titration mit denen der colorimetrischen Cystinbestimmung nach FOLIN u. MARENZI[2] in der Wolle[12] überein.

HUMAN[4] stellt das Cystein in unhydrolysierter Wolle mit Hilfe der Reaktion mit Neohydrin [Cl · Hg · CH_2 · CH(OMe) · CH_2 · NH · CO · NH_2] oder mittels p-Chloromercuribenzoesäure in einem Harnsäure enthaltenden Puffer von p_H 7—8,5 fest. Zur Bestimmung der Summe von Cystin und Cystein dient dieselbe Reaktion nur mit dem Unterschied, daß im Puffer von p_H 8,5 außer Harnsäure noch Sulfit anwesend ist. In beiden Fällen wird der Überschuß an Organo-Quecksilber polarographisch bestimmt. Nachteil der Methoden ist die lange Versuchsdauer von 9—12 Tagen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Bestimmung des Cystin- und Cysteingehaltes in der Wolle mit Hilfe der kathodischen Cystinstufe[6] und der anodischen Cysteinstufe[5] eingehend behandelt. Gegenüber den beschriebenen Methoden hat dieses Verfahren den Vorzug, daß sowohl Cystein als auch Cystin ohne chemische Umsetzung durch spezifische polarographische Stufen direkt bestimmt werden können.

Arbeitsvorgang und Ergebnisse

Apparate. Zur Bestimmung diente der Polarograph Heyrovský, Typ V-301b und LP-60 in Verbindung mit dem Kalousek-Gefäß[3] von 50 ml Inhalt. Dieses Gefäß (Abb. 1) besteht aus 2 Teilen: Im linken Teil (*B*) befindet sich die Lösung,

in welche die Tropfelektrode (*C*) und ein Glasröhrchen eintauchen, durch welches in die Lösung indifferentes Gas (Stickstoff) eingeleitet wird. Das Gas entweicht durch das oben angebrachte Röhrchen. Das abgetropfte Quecksilber sammelt sich getrennt von der Anode und kann von Zeit zu Zeit durch den Hahn (*E*) abgelassen werden. — Im rechten Teil befindet sich die Vergleichselektrode (*A*). Beide Teile sind elektrolytisch durch einen breit gebohrten Hahn (*D*) verbunden, damit zwischen den Elektroden ein möglichst niedriger Widerstand besteht. Die Vergleichselektrode wird vorbereitet, indem man durch den breiten Hahn (*F*) in das Gefäß (*A*) Quecksilber und nachher mit Natriumsulfat gesättigte ~ 0,1 n Schwefelsäure eingießt, und zwar so hoch, daß das Niveau über den Hähnen *D* und *F* liegt. Nachher werden beide Hähne geschlossen, und durch ein entsprechend gebogenes Röhrchen wird die Natriumsulfatlösung aus der linken Seite der Verbindung beim Hahn *D* herausgeblasen. Nach mehrmaligem Spülen mit Wasser wird die zu prüfende Lösung in den linken Teil des Gefäßes gegossen, der Sauerstoff wird mit Stickstoff entfernt, worauf man die Lösung polarographiert. Das Kalousek-Gefäß eignet sich hervorragend für Serienbestimmungen. Der Verbindungshahn *D* muß beim Polarographieren geöffnet bleiben; während des Entlüftens wird er jedoch geschlossen, damit es nicht zu einem überflüssigen Mischen der Lösungen kommt. Die maximale Empfindlichkeit des Galvanometers war $3 \cdot 10^{-9}$ A/mm.

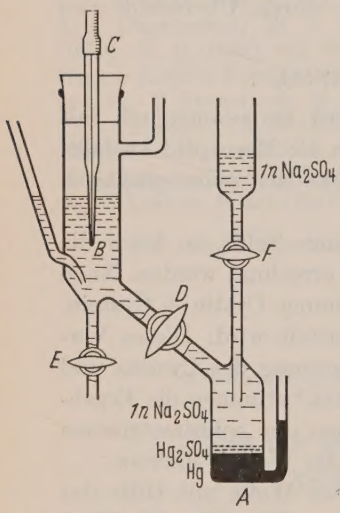

Abb. 1. Kalousek-Gefäß

Verwendete Lösungen. a) 30%ige Schwefelsäure zur Wollhydrolyse. 660 ml dest. Wasser werden unter Kühlung vorsichtig mit 300 ml 96%iger Schwefelsäure (p.a.) vermischt. — *b)* $5 \cdot 10^{-3}$ *m Cystin-Standardlösung.* 300,0 mg Cystin (p.a.) + 5 ml der 30%igen Schwefelsäure werden in einem 250 ml-Meßkolben in dest. Wasser gelöst und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. — *c) Cystein-Standardlösung.* 151,1 mg Cystein (197,0 mg Hydrochlorid des Cysteins) + 5 ml der 30%igen Schwefelsäure werden im 250 ml-Meßkolben in dest. Wasser gelöst und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Versuchsmethode

Cystin wird an der Quecksilber-Tropfelektrode nach folgender Gleichung reduziert:

$$RSSR + 2H^+ + 2e \rightarrow 2RSH.$$

Die kathodische Cystinstufe ist am besten im sauren Medium entwickelt, wie sie z. B. im Wollhydrolysat vorliegt. Die Stufe wird durch Sauerstoff gestört, der daher durch einen Stickstoffstrom entfernt werden muß. In diesem Milieu beginnt die Reduktion beim Halbstufenpotential — 0,37 V.

Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß die Stufenhöhe des Cystins in Schwefelsäure der Cystinkonzentration direkt proportional ist. Cystein bildet eine anodische Stufe, die der Reaktion[5]

$$RSH + Hg \rightarrow HgSR + H^+ + e$$

entspricht. Die Stufe ist im sauren Medium optimal entwickelt. Die Oxydation erfolgt bei dem Halbstufenpotential $-0{,}05$ V. Bei der Cysteinbestimmung stören Chloridionen durch ihre anodische Stufe; deshalb kann die Wollhydrolyse nicht mit Salzsäure durchgeführt werden.

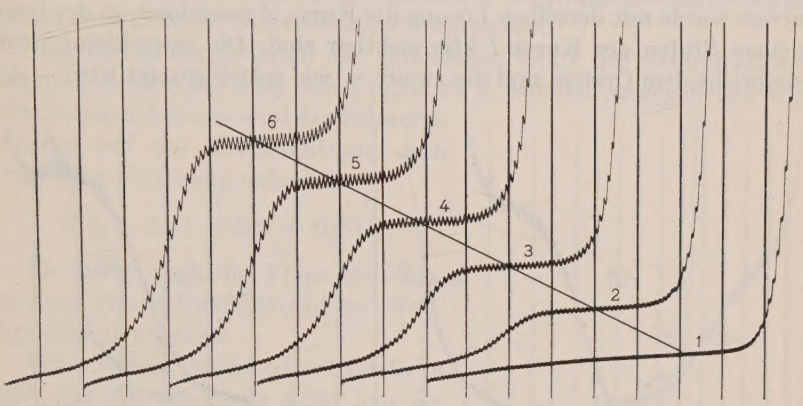

Abb. 2. Abhängigkeit der Cystinstufenhöhe von der Konzentration des Cystins. 1% Schwefelsäure, p_H 0,6. Kurve *1* 0, *2* 1,2, *3* 2,4, *4* 3,6, *5* 4,8, *6* 6,0 · 10^{-4} m Cystin. Kurven *1*—*6* vom O-Draht; kathodische Polarisation; SSE; 200 mV/absc.; Empfindlichkeit 1/20

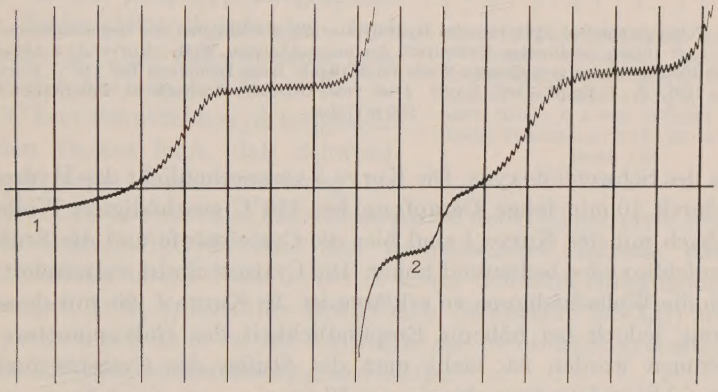

Abb. 3. Abhängigkeit der Cysteinstufenhöhe von der Konzentration des Cysteins. 1% Schwefelsäure, p_H 0,6. Kurve *1* 2,5, *2* 2,5 · 10^{-4} m Cystin. Kurve *1* 0, *2* 5 · 10^{-4} m Cystein. Kurve *1*, *2* vom O-Draht; kathodische Polarisation; 200 mV/absc., Empfindlichkeit 1/20

In Abb. 3 wird durch Kurve *1* die Cystinstufe in Schwefelsäure — welche bei der Wollhydrolyse in Frage kommt — veranschaulicht. Im Cystein-Cystingemisch (Kurve *2*) ist die erste (anodische) Stufe unter der Null-Linie des Galvanometers die Cystein-Stufe und nach dieser folgt die Cystin-Stufe.

Auf diese Weise ist die Möglichkeit gegeben, die Cystin und Cysteinbestimmung getrennt durchzuführen.

In Abb. 4 sind die Cystin- und Cysteinstufen im wirklichen Wollhydrolysat veranschaulicht.

In Kurve *1*, die mit dem Hydrolysat der unbeschädigten Wolle erhalten worden ist, sind die Cystinstufe und zwei kleine Stufen vor derselben sichtbar. Nach Steigerung der Empfindlichkeit des Galvanometers wurde mit derselben Lösung die Kurve *2* gezeichnet, in der beide kleinen Stufen der Kurve *1* klar sichtbar sind. Die erste kleine Stufe entspricht dem Cystein und die zweite — wie später gezeigt wird — der

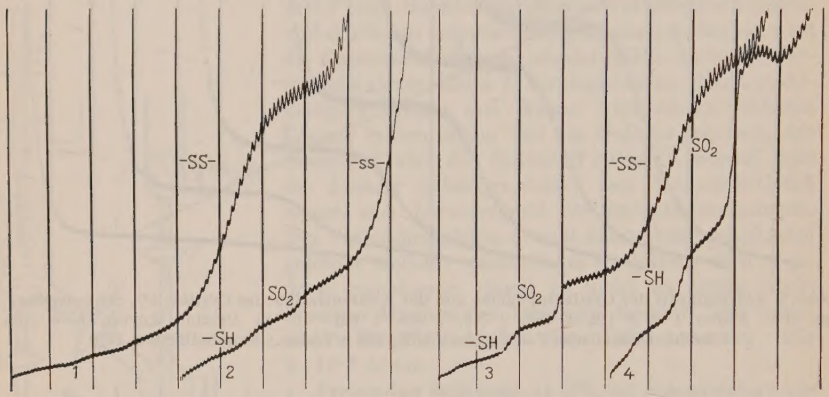

Abb. 4. Polarographisches Spektrum des Hydrolysates der geschädigten und ungeschädigten Wolle. Kurve *1*, *2* 10fach verdünntes Hydrolysat der ungeschädigten Wolle; Kurve *3*, *4* 10fach verdünntes Hydrolysat der geschädigten Wolle durch 10 min lange Dämpfung bei 130° C. Kurve *1*, *3* Empf. 1/20; *2*, *4* Empf. 1/10. Kurve *1*—*4* vom O-Draht; kathodische Polarisation; SSE; 200 mV/absc.

Stufe des Schwefeldioxyds. Die Kurve *3* veranschaulicht das Hydrolysat der durch 10 min lange Dämpfung bei 130° C geschädigten Wolle. Im Vergleich mit der Kurve *1* sind hier die Cysteinstufe und die Stufe des Schwefeldioxydes bedeutend höher. Die Cystinstufe ist vermindert, was durch die Wollschädigung zu erklären ist. In Kurve *4*, die mit derselben Lösung, jedoch bei höherer Empfindlichkeit des Galvanometers aufgenommen worden ist, sieht man die Stufen des Cysteins und des Schwefeldioxyds entsprechend vergrößert.

Auch schon ein oberflächlicher Vergleich der Kurven *1* und *3* läßt den Unterschied zwischen denselben erkennen, was eine qualitative Unterscheidung der geschädigten und ungeschädigten Wolle ermöglicht. Es ist selbstverständlich, daß diese Unterscheidung bei quantitativer Cystin- und Cysteinbestimmung genauer sein wird, was S. 251 näher untersucht werden soll.

Der Ursprung der bei der hydrolysierten Wolle beobachteten kleinen Stufe zwischen der Cystin- und Cysteinstufe war zunächst unklar. Zur sicheren Deutung wurde folgender Versuch durchgeführt:

Zum sauren Wollhydrolysat Abb. 5, Kurve *1*, wurden $5 \cdot 10^{-3}$ m Cystinlösung in 1 m Natriumsulfit zugefügt. Die verzeichnete Kurve *2* zeigt deutlich die Erhöhung der ersten Cysteinstufe, die durch Reduktion des Cystins mit Natriumsulfit hervorgerufen wurde und die Erhöhung der zweiten Stufe, die dem durch Reaktion des Natriumsulfits mit Schwefelsäure entstandenen Schwefeldioxyd entspricht.

Das Halbstufenpotential der gefundenen Stufe des Schwefeldioxyds stimmt überein mit dem von KOLTHOFF u. MILLER[7] angegebenen Wert. Nach diesen Autoren wird das Schwefeldioxyd auf der Tropfelektrode nach folgender Gleichung reduziert:

$$SO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2SO_2 .$$

Es bleibt noch die Frage des Entstehens von Schwefeldioxyd im Wollhydrolysat ungelöst.

Wird reines Cystin oder Cystein in 30%iger Schwefelsäure 8 Std lang bei 105° C stehen gelassen, was den Bedingungen der Wollhydrolyse entspricht, wird in der Lösung polarographisch kein Schwefeldioxyd gefunden. Auch in reiner 30%iger Schwefelsäure kann polarographisch nach 8 Std Stehen bei 105° C kein Schwefeldioxyd festgestellt werden. Daraus folgt, daß Schwefeldioxyd nicht durch Zersetzung des Cystins, Cysteins oder der Schwefelsäure bei der Wollhydrolyse entsteht.

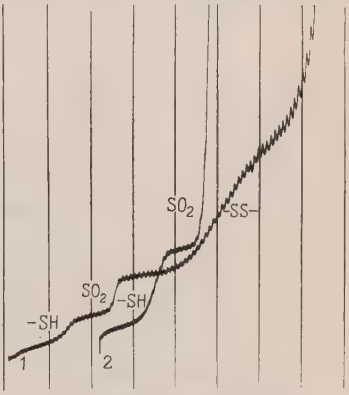

Abb. 5. Schwefeldioxydstufe. Kurve *1*, *2* 10fach verdünntes Muster der geschädigten Wolle. Kurve *1* 0, *2* $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ m Cystin + 0,05 m Natriumsulfit. Kurve *1*, *2* vom O-Draht; kathodische Polarisation; SSE; 200 mV/absc.; Empf. 1/20

Das Schwefeldioxyd bildet sich wahrscheinlich dadurch, daß das Cystin bereits in der Wolle selbst in einige Schwefel enthaltende Verbindungen (z. B. Sulfonsäure RSOH oder Sulfinsäure RSO_2H) zerfällt, aus welchen sich dann bei der Hydrolyse das Schwefeldioxyd abspaltet, das in 30%iger Schwefelsäure gelöst bleibt.

Weitere Versuche, über die in einer weiteren Arbeit berichtet werden soll, zeigen, daß der Gehalt an Schwefeldioxyd mit dem Schädigungsgrad der Wolle steigt. Weiter ergeben die Versuche, daß das Verhältnis zwischen der Stufenhöhe des Schwefeldioxyds und Cysteins von Wichtigkeit ist. Aus diesem Verhältnis kann man auf eine bestimmte Schädigungsart schließen.

Arbeitsvorgang zur Cystin- und Cysteinbestimmung in der Wolle

Auf Grund der vorstehenden Ausführungen empfehlen wir folgende Arbeitsweise: Man wägt nach H. ZAHN u. K. TRAUMANN[12] 250 mg eines mit Äther extrahierten Wollmusters in ein Wägeglas ein und trocknet bei 105° C (1—2 Std) bis

zum konstanten Gewicht. Die Wolle wird dann mit Hilfe einer Pinzette aus dem Wägeglas genommen und mit einem Glasstäbchen in einen gewogenen 25 ml-Meßkolben eingelegt. Der geschlossene Kolben wird dann sofort wieder gewogen, wodurch sich ein genauer Wert für die Einwaage der trockenen Wolle ergibt.

Zum Wollmuster im 25 ml-Meßkolben werden 5 ml 30%ige Schwefelsäure aus einer Pipette zugefügt, die Wolle wird gründlich genetzt, der Meßkolben verschlossen und zur Durchführung der Hydrolyse im Trockenschrank bei 105° C 8 Std belassen. Hierauf wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit dest. Wasser bis zur Marke nachgefüllt. Nach gründlichem Schütteln wird der Inhalt des Kolbens über ein rockenes Filtrierpapier (Schl. & Sch., Weißband) in einen anderen 25 ml-Meßkolben filtriert.

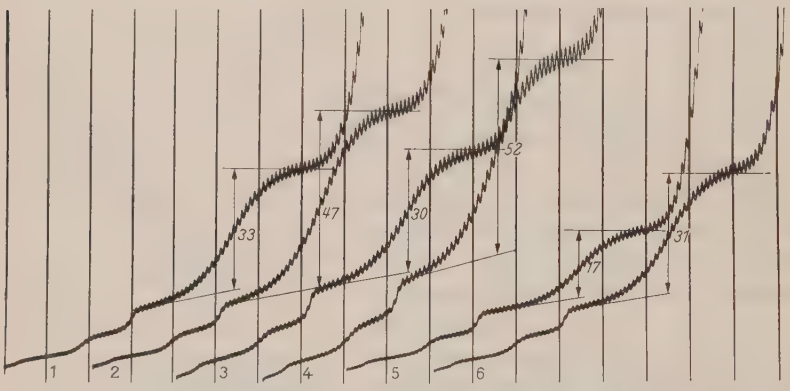

Abb. 6. Cystinbestimmung in Wollhydrolysaten. Kurve *1, 2* 10fach verdünntes Hydrolysat des Musters 1; *3, 4* wie Muster 2; *5, 6* wie Muster 3. Kurve *1, 5* 0; *2, 5, 6* $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ m Cystin. Kurve *1—6* vom O-Draht; Kurve *1, 2, 5, 6* Empf. 1/30; *3, 4* Empf. 1/20, kathodische Polarisation; SSE, 200 mV/absc.

Polarographische Cystinbestimmung. In das Kalousek-Gefäß werden 20 ml dest. Wasser und 2 ml Wollhydrolysat (siehe oben) pipettiert. Nach 5—10 min langem Durchleiten von reinem Stickstoff aus der Bombe wird im Bereich 0 bis etwa 0,8 V der auf die potentiometrische Trommel vorgelegten Spannung bei 1/20 Empfindlichkeit des Galvanometers polarographiert.

Man erhält so die Stufe der Wasserstoffionen (Abb. 6, Kurve *1*).

Anschließend wird zur polarographierten Lösung 1 ml $5 \cdot 10^{-3}$ m Cystin-Standardlösung zugefügt und die Bestimmung nach Durchleiten von reinem Stickstoff wiederholt (Abb. 6, Kurve *2*).

Aus der Vergrößerung der Stufenhöhe des Cystins wird dann der ursprüngliche Cystingehalt der Wolle nach folgender Formel errechnet:

$$\text{Prozent des Cystins} = \frac{i_l \cdot v \cdot C_{std}}{\Delta_i (V + v) + i_l \cdot v} \cdot \frac{z \cdot w \cdot 0{,}240 \cdot 100}{n}. \qquad (1)$$

Es bedeuten: i_l ursprüngliche Stufenhöhe in Millimeter; v zugefügte Standardlösung (1 ml); C_{std} Konzentration der Standardlösung ($5 \cdot 10^{-3}$ m); Δ_i Vergrößerung der Stufenhöhe in Millimeter nach Zugabe der Standardlösung; V ursprüngliches Volumen (22 ml); z Verdünnungsfaktor (11); w Gesamtvolumen des Wollhydrolysates (25 ml); 0,240 = Anzahl Milligramm Cystin in 1 ml $1 \cdot 10^{-3}$ m der Cystinlösung; n Trockengewicht der Wolleinwaage in Gramm.

Nach Einsetzen der in der Klammer angeführten Werte in die Formel 1 erhalten wir die vereinfachte Gleichung:

$$\text{Prozent des Cystins} = \frac{33 \cdot i_l}{(\Delta_i \cdot 23 + i_l) \cdot n}, \qquad (2)$$

aus welcher man leicht den Cystingehalt im ursprünglichen Muster errechnen kann.

Polarographische Cysteinbestimmung. In das Kalousek-Gefäß werden 20 ml dest. Wasser und 5 ml der Wollhydrolysatlösung pipettiert (Bereitung siehe oben). Nach dem Durchleiten von reinem Stickstoff wird bei der Galvanometerempfindlichkeit 1/10 von 0—0,4 V der auf die potentiometrische Trommel vorgelegten Spannung, d.h. bis zum Erscheinen der Cysteinwelle polarographiert (Abb.7, Kurve *1*). Zu

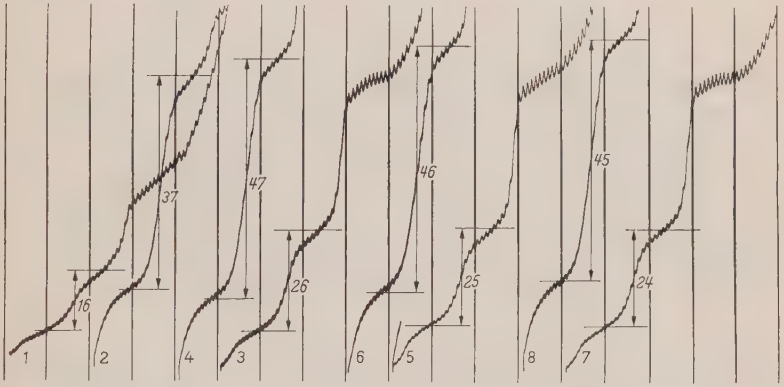

Abb.7. Cysteinbestimmung in Wollhydrolysaten. Kurve *1*, *2* 10fach verdünntes Hydrolysat des Musters 0, *3*, *4* wie Muster 1; *5*, *6* wie Muster 2; *7*, *8* wie Muster 3. Kurve *1*, *3*, *5* 0; (*2*), *4*, *6* $5 \cdot 10^{-4}$ m Cystein. Kurve *1*—*8* vom O-Draht; kathodische Polarisation; SSE; 200 mV/absc.; Empf. 1/10

der polarographierten Lösung werden 2 ml $5 \cdot 10^{-3}$ m Cysteinstandardlösung zugefügt; dann wird im Stickstoffstrom entlüftet und unter den gleichen Bedingungen wie vor polarographiert (Abb.7, Kurve *2*). Aus der Vergrößerung der Cysteinstufe wird der Cysteingehalt in der Wolle mit Hilfe der Formel

$$\text{Prozent Cystein} = \frac{i_l \cdot v \cdot C_{\text{std}}}{\Delta_i (V + v) + i_l \cdot v} \cdot \frac{z \cdot w \cdot 0{,}121 \cdot 100}{n} \qquad (3)$$

errechnet. (Bedeutung der einzelnen Symbole siehe oben.)

Nach Einsetzen der Zahlenwerte v 2; C_{std} $5 \cdot 10^{-3}$; V 25; z 5; W 25 ergibt sich die Berechnungsformel:

$$\text{Prozent Cystein} = \frac{1{,}5 \cdot i_l}{(27 \cdot \Delta_i + 2 \cdot i_l) \cdot n}.$$

Beispiel einer Cystinbestimmung

Abb.6 zeigt als Beispiel die Cystinbestimmung in drei durch Natronlauge künstlich geschädigten Wollmustern:

Muster 1 (Kurve *1*) mit der Lösung von 0,8 g NaOH im Liter, 1 Std bei 50° C erhitzt, Flottenverhältnis 1:50.

Muster 2 (Kurve *3*) wie bei Muster 1, Konzentration der Lösung 2,0 g NaOH/1000 ml.

Muster 3 (Kurve *5*) wie bei Muster 1, Konzentration der Lösung 4,0 g NaOH/1000 ml.

Die Kurven *1, 3, 5* in Abb. 6 stellen die Stufen der ursprünglichen Hydrolysate dar, die Kurven *2, 4, 6* dieselben Hydrolysate nach Zugabe von 1 ml $5 \cdot 10^{-3}$ m Cystinlösung.

In Tab. 1 sind der Cystingehalt und die Grundlagen zu seiner Berechnung verzeichnet.

Tabelle 1

Muster	n	i_l	Δ_i	Prozent Cystin	Galvanometer-empfindlichkeit
1	0,3177	33	14	9,65	1/30
2	0,2570	30	22	7,18	1/20
3	0,3397	17	14	4,87	1/30

Der Wert i_l wird durch Ablesen der Höhen der Cystinstufe in Millimeter auf den Kurven *1, 3, 5* im Punkt des Halbstufenpotentials erhalten. Δ_i wird als Differenz der Cystinstufenhöhen der Kurven *2, 4, 6* und der Kurven *1, 3, 5* berechnet.

Dieser Unterschied Δ_i ist bei gleichbleibender Empfindlichkeit des Galvanometers und gleicher Höhe des Quecksilberreservoirs konstant. Daher genügt es, bei einer großen Bestimmungsserie diesen Unterschied nur bei 2—4 Mustern festzustellen und denselben dann auch für die restlichen Muster anzuwenden.

Wichtig ist es, die Höhe der Cystinstufe im ursprünglichen Hydrolysat und nach Zugabe der Cystinstandardlösung auf gleiche Weise abzulesen.

Beispiel der Cysteinbestimmung

In Abb. 7 sind die Polarogramme der Cysteinbestimmung in vier mit Natronlauge künstlich geschädigten Wollmustern dargestellt.

Muster 0 (Kurve *1*) geschädigt durch einstündiges Erhitzen bei 50° C mit einer Lösung von 0,4 g NaOH im Liter; Flottenverhältnis 1:50.

Muster 1, 2, 3 (Kurven *3, 5, 7*) sind die gleichen wie beim Beispiel der Cystinbestimmung in der Wolle. Die Behandlung ist die gleiche wie dort.

Die Kurven *1, 3, 5, 7* veranschaulichen die ursprünglichen Wollhydrolysate, die Kurven *2, 4, 6* u. *8* dieselben Hydrolysate nach Zugabe von 2 ml $5 \cdot 10^{-3}$ m Cysteinlösung.

Tab. 2 zeigt die Grundlagen der Berechnung und die Ergebnisse.

Tabelle 2

Muster	n	i_l	Δ_i	Prozent Cystein	Galvanometer-empfindlichkeit
0	0,3117	16	21	0,64	1/10
1	0,3177	26	21	0,99	1/10
2	0,2570	25	21	1,18	1/10
3	0,3397	24	21	0,86	1/10

i_l und Δ_i ergeben sich analog wie bei Cystin (siehe oben). Auch in diesem Falle ist die Differenz stets gleichgroß und bei größeren Bestimmungsserien kann sie als Konstante verwendet werden, unter der Bedingung, daß die Empfindlichkeit des Galvanometers und die Höhe des Quecksilberreservoirs gleichbleiben.

Es ist wichtig, die Höhe der Cysteinstufen im ursprünglichen Hydrolysat und nach Zugabe der Cysteinstandardlösung auf gleiche Weise abzulesen. Ebenfalls wichtig ist es, die Stufenhöhe des Schwefeldioxyds abzulesen und das Verhältnis

der Stufenhöhe des Schwefeldioxyds zur Stufenhöhe des Cysteins zu bestimmen. Diese Frage wird in einer weiteren Arbeit gründlich behandelt werden.

Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Methode

Zuerst wurde geprüft, ob es bei der Hydrolyse mit 30%iger Schwefelsäure zu einer Zersetzung des Cystins oder Cysteins kommt.

Zu diesem Zweck wurden verschiedene Cystin- und Cystein-Einwaagen in 25 ml-Meßkolben, die 5 ml 30%ige Schwefelsäure enthielten, gebracht und dann 8 Std lang im Trockenschrank bei 105° C belassen. Nachfolgend wurde polarographisch der Cystin- und Cysteingehalt in den einzelnen Mustern bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Muster	Cystin		Muster	Cystein	
	gegeben mg	gefunden mg		gegeben mg	gefunden mg
1	22,8	22,9	1	3,4	3,2
2	30,4	30,3	2	3,1	3,0
3	15,6	15,7	3	3,7	3,6

Aus Tab. 3 ist ersichtlich, daß sich Cystin bei der Hydrolyse nicht zersetzt, und daß sich weder Cystein noch Schwefeldioxyd bilden.

Die Werte für Cystein liegen etwas zu tief (um etwa 3—4%), aber auch in diesem Falle kommt es zu keiner Schwefeldioxyd- oder Cystinbildung.

Bei der Hydrolyse mit Perchlorsäure, welche schneller als mit 30%iger Schwefelsäure verläuft (4,5 Std), wird jedoch das Cystin durch Oxydation zersetzt; das Cystein unterliegt einer quantitativen Zersetzung.

Tabelle 4

Probe	Einwaage in Milligramm	Prozent des Cystins	Prozent des Cysteins
1	161,8	11,62	0,42
2	183,0	11,80	0,40
3	246,4	11,71	0,41
4	267,2	11,64	0,39
5	336,9	11,55	0,41
6	210,4	11,65	0,40
7	238,3	11,81	0,38
		∅ 11,68	∅ 0,40
		$s = 0{,}09$	$s = 0{,}01$
		$V.K. = 0{,}77\%$	$V.K. = 2{,}8\%$

Um die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Methode bestimmen zu können, wurde bei 7 Proben desselben Wollgarnes nach oben angeführter Anweisung die Bestimmung des Cystin- und Cysteingehaltes durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Man erkennt aus Tab. 4, daß die polarographische Bestimmungsmethode des Cystins eine gut reproduzierbare Methode mit dem Variationskoeffizienten $V.K. = 0{,}77\%$ und die Standardabweichung $s = 0{,}09$ darstellt. Auch die Cysteinbestimmung ist gut reproduzierbar. Wenn man den geringen Cysteingehalt in der Wolle berücksichtigt, sind die Werte des gefundenen Variationskoeffizienten $V.K. = 2{,}5\%$ und der Standardabweichung $s = 0{,}01$ befriedigend.

Schlußbemerkungen

Die polarographische Bestimmungsmethode des Cystins und Cysteins, welche die kathodischen Cystinstufen und die anodischen Cysteinstufen verwendet, gibt gut reproduzierbare Ergebnisse.

Ein Vorteil dieser Methode ist die Tatsache, daß Cystin und Cystein getrennt durch spezifische polarographische Stufen ohne jede chemische Behandlung bestimmt werden.

Die bekannten amperometrischen und colorimetrischen Methoden, durch welche eigentlich nur Cystein bestimmt wird, setzen mehr oder minder anspruchsvolle chemische Reaktionen vor der Bestimmung voraus. Außerdem ist besonders die colorimetrische Methode sehr empfindlich in bezug auf die Reinheit der verwendeten Reagentien, denn sonst stören andere Aminosäuren, wie Tryptophan und Tyrosin.

Gegenüber den amperometrischen und colorimetrischen Methoden ist die in der Arbeit beschriebene Methode schneller und einfacher. Ein besonderer Vorteil der beschriebenen polarographischen Methode ist die Tatsache, daß Störung durch fremde Stoffe, auf welche Weise sie auch entstehen können, auf ein Minimum reduziert wird, denn Cystin und Cystein werden in diesem Falle getrennt durch spezifische polarographische Stufen bestimmt.

Genaue Angaben über die Cystin- und Cysteinbestimmung, über das Verhältnis der Stufenhöhen des Schwefeldioxyds und Cysteins bei verschiedenen im Betrieb geschädigten Wollmustern bilden den Gegenstand einer weiteren Arbeit.

Zusammenfassung

Die Arbeit behandelt eingehend die polarographische Bestimmngsmethode des Cystins und Cysteins in der Wolle mit Hilfe der kathodischen Cystinstufe und der anodischen Cysteinstufe. Die Methode ist genau und einfach, denn zur Bestimmung beider Stoffe in der Wolle muß — außer der Hydrolyse — keine chemische Zurichtung des Musters durchgeführt werden. In der Arbeit wird gleichfalls der Ursprung des Schwefeldioxyds, welches sich in den polarographischen Kurven des Wollhydrolysates bemerkbar macht, diskutiert.

Literatur

[1] Brdička, R.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **5**, 238 (1933); vgl. diese Z. **99**, 300 (1934). — [2] Folin, O., u. A. D. Marenzi: J. biol. Chemistry **83**, 103 (1929). — [3] Heyrovský, J. V., u. M. Kalousek: Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **11**, 464 (1939). — [4] Human, J. P. E.: Textile Res. J. **28**, 647 (1958). — [5] Kolthoff, I. M., u. C. Barnum: J. Amer. chem. Soc. **62**, 3061 (1940); Grubner, O.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 444 (1954). — [6] Kolthoff, I. M., u. C. Barnum: J. Amer. chem. Soc. **63**, 520 (1941); Kalousek, M., O. Grubner u. A. Tockstein: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 1111 (1954). — [7] Kolthoff, I. M., u. C. S. Miller: J. Amer. chem. Soc. **63**, 2818 (1941); Čermak, V.: Chem. Listy **51**, 2213 (1957). — [8] Leach, S. J.: Proc. Int. Wool Text. Res. Conf. Australia C**2**, 469 (1955). — [9] Schöberl, A.: Textil-Praxis **14**, 701 (1959). — [10] Sládek, J., u. M. Lipschütz: Collect. czchecoslov. chem. Commun. **6**, 487 (1934); vgl. diese Z. **107**, 132 (1936). — [11] Stricks, W., I. M. Kolthoff u. N. Tanaka: Analyt. Chemistry **26**, 299 (1954); vgl. diese Z. **146**, 302 (1955). — [12] Zahn, H., u. K. Traumann: Melliand Textilber. **35**, 1069 (1954).

Dipl.-Chem. Ladislav Beníšek, Brno, Václavská 6 (Tschechoslowakei)

Aus der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt Kiel der Landwirtschaftskammer Schleswig-Holstein
(Direktor: Landw.-Direktor Dr. H. Heigener)

Zur Bestimmung von Strontium-90 in Wasserproben durch Ionenaustauschverfahren

Von
H. Knapstein

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 7. März 1960)

Durch Atombombenversuche in die Stratosphäre gelangende Nuklide kehren als Fall-out oder Wash-out stetig auf die Erdoberfläche zurück. Unter ihnen ist das Strontium-90 wegen seines dem Calcium ähnlichen physiologischen Verhaltens und seiner langen effektiven Halbwertszeit von besonderem Interesse. Seine radiochemische Bestimmung im Fall-out, in Luft und Wasser sowie in biologischen Materialien jeder Art ist Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. Die wohl am häufigsten angewandte Methode beruht darauf, daß nach Trägerzugabe und entsprechender Aufarbeitung der Probe die Erdalkalien als Oxalate, Phosphate oder Carbonate gefällt werden, Sr, Ba und Ra nebst seinen Folgenukliden vom Ca durch rauchende Salpetersäure, das Ba und Ra vom Sr durch Chromatfällung abgetrennt werden. Mit einer $Fe(OH)_3$-Fällung werden Spuren von Al, Fe und Seltenen Erden entfernt. Das so isolierte $^{90}Sr/^{89}Sr$-Gemisch wird mit inaktivem Y-Träger ins radioaktive

Gleichgewicht gebracht, dasY nach 14—18 Tagen abgetrennt und aus der Aktivität des ^{90}Y der Gehalt an ^{90}Sr berechnet[1,3,12,13,17,21,28,34,35].

Die Trennung des Calciums von den übrigen Erdalkalien mit rauchender Salpetersäure ist nicht exakt quantitativ[23]. Auch die Abscheidung von Ba und Ra mit Chromat ist ohne Verluste an Sr nur schwer durchführbar. Andere Methoden, wie z. B. die Fällung von Strontium neben großen Mengen Ca mit Rhodizonsäure[36] oder die Anreicherung des Strontiums an $BaSO_4$-Niederschlägen[10,11] lassen sich nur in speziellen Fällen durchführen.

Es hat nicht an Bemühungen gefehlt, für eine befriedigendere Lösung des Problems Ionenaustauschverfahren heranzuziehen. Im wesentlichen werden folgende Methoden vorgeschlagen:

1. Adsorption aller Kationen, zum Teil nach vorhergehender Gruppenfällung, an Ionenaustauschsäulen, Gesamtelution mit Säuren und Isolierung des Strontiums durch Fällungen mit rauch. Salpetersäure[19,26,29]. Diese Verfahren bieten gegenüber der oben angeführten Methode keine grundsätzlichen Vorteile.

2. Selektive Elution mit Säuren, Puffergemischen oder Komplexbildnern[6,18,24,29,30]. Hierbei ist es durch entsprechende Wahl des Elutionsmittels möglich, das primär interessierende Strontium quantitativ zu selektieren. Auch Trennungen an Chromatographiesäulen mit Adsorptionsmitteln, z. B. Cellulosepulver, sind vorgeschlagen worden[9].

3. Gruppenfällung und Adsorption von Sr, Ba und Ra an Ionenaustauschsäulen, wobei der meist vorhandene große Überschuß an Ca-Ionen durch ÄDTA in Lösung gehalten wird[4,8]. Dabei kann bei einer vorbereitenden Carbonatfällung der Erdalkalien in Gegenwart von ÄDTA schon ein großer Teil des Calciums ausgeschaltet werden[33]. Die Elution geschieht dann wie unter 2. ausgeführt.

4. Gruppenfällung und Adsorption aller Erdalkalien an Ionenaustauschsäulen, Gleichgewichtseinstellung ^{90}Sr—^{90}Y am Austauscher, Elution der Seltenen Erden und des ^{90}Y mit α-Hydroxybuttersäure[2] oder Ammoniumcitrat[32]. Diese Verfahren sind bei großem Überschuß an Ca nicht gut anwendbar. Da die Elutionsmittel nicht streng selektiv sein können, muß meist noch eine weitere isolierende Reinigung des ^{90}Y angeschlossen werden.

Im folgenden wird ein einfaches Ionenaustauschverfahren zur Bestimmung von ^{90}Sr in Wasserproben beschrieben, das auf Trinkwasser und auch auf Oberflächen- und Zisternenwasser angewendet werden kann. Während es möglich ist, Trinkwasserproben mit nicht allzu hohem Silicatgehalt direkt ohne Vorbereitung auf Ionenaustauschsäulen zu geben und das Strontium selektiv zu isolieren, muß Oberflächen- und Zisternenwasser wegen der oft erheblichen Mengen auch organischer Verunreinigungen einer Vorbehandlung unterzogen werden. Bei

Anwendung derartiger Verfahren sind zuerst zwei limitierende Faktoren zu betrachten: 1. Die Empfindlichkeit der zur Verfügung stehenden Meßgeräte zur Radioaktivitätsbestimmung der resultierenden ^{90}Y-Präparate. 2. Der Gehalt der Wasserprobe an Ionen, der eine definierte Mindestmenge an Ionenaustauschharz bedingt.

Die hier angewandte Methode beruht im wesentlichen auf folgenden Arbeitsgängen:

a) Einwaschen der Wasserprobe in eine Kationenaustauschsäule, gegebenenfalls nach entsprechender Vorbereitung.

b) Anwendung eines einzigen Elutionsmittels, das alle drei- und mehrwertigen Ionen als Gruppe, die Erdalkalien anschließend selektiv eluiert.

c) Aufarbeitung der Sr-Fraktion (nach Bedarf auch der Ba- und Ra-Fraktion) und Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes ^{90}Sr—^{90}Y nach Zugabe von inaktivem Y-Träger.

d) Abtrennung des ^{90}Y und Messung der β-Aktivität. Hierbei kann leicht auch der ^{89}Sr-Gehalt der Probe und das Alter des im Wasser vorhandenen Fall-outs bestimmt werden[26,35].

Steht eine Antikoinzidenzanlage mit einem Nulleffekt von < 1 Imp/min zur Verfügung und soll noch $^1/_{100}$ der Toleranz für ^{90}Sr (zur Zeit $8 \cdot 10^{-8}\,\mu$ C/ml) gut erfaßt werden, so müßten aus 1 l Wasser noch 1,77 Zerf./min, bei einem Wirkungsgrad der Anordnung von 25% also etwa noch 0,44 Imp/min registriert werden. Da wiederholte Messungen zur Kontrolle der Halbwertszeit des ^{90}Y-Präparates ($T_{1/2} = 64{,}5$ Std) unerläßlich sind[14], ist die Aufarbeitung von wenigstens 10 l Wasser erforderlich. Die hierfür benötigte Menge Kationenaustauscher kann auf Grund des Ca^{2+}-Gehaltes der Wasserprobe überschlagsmäßig abgeschätzt werden. (Trinkwasser enthält etwa 100 mg Ca^{2+}/l, Oberflächen- und Zisternenwasser selten mehr als 20—30 mg Ca^{2+}/l). Wird als Austauscher Dowex 50 X 12 oder Dowex 50 X 8 mit einer Kapazität von $\sim 3{,}5$ mÄq/ml verwendet, so faßt eine Austauschsäule von 2 cm ⌀ maximal 220 mg Ca^{2+}/cm Füllhöhe. Um bei der Elution eine gute Trennung zu erhalten, ist es günstig, die Ionen nur in den oberen Abschnitten der Säule zu absorbieren, weshalb man die so abgeschätzte Mindestfüllhöhe empirisch mit 4 oder 5 multipliziert. Die zuzugebende Menge Sr-Träger soll etwa $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ des Gehaltes an Ca^{2+}-Ionen betragen.

Die besten Trennungen werden mit Korngrößen des Austauschharzes von 200—400 mesh erreicht, jedoch neigen Säulen aus so feinkörnigem Harz beim Einwaschen von silicatreichen Wasserproben (evtl. auch unter zusätzlichem Druck) zum Verstopfen. Dieser Effekt tritt bei Korngrößen von 50—100 mesh nicht mehr auf, jedoch darf dann die Einwaschgeschwindigkeit 3 ml/min nicht wesentlich überschreiten. In solchen Fällen ist zu prüfen, ob vorheriges Einengen der Probe auf ein kleines

Volumen, Fällung der Carbonate und Auflösen des Niederschlages nicht zeitsparender sind.

Als Elutionsmittel dient 1,5 m Ammoniumlactatlösung p_H 5,5. Wird Trinkwasser ohne weitere Vorbereitung mit Sr- und Ba-Träger versetzt, in eine Dowex-Säule (50 X 12, 200—400 mesh) eingewaschen und nach Durchwaschen mit dest. Wasser mit Lactatlösung eluiert, so ergibt sich folgendes Bild (Abb. 1).

Unter den angegebenen Bedingungen ist der Abstand der Ca- zur Sr-Fraktion stets so groß, daß eine quantitative Trennung gewährleistet ist.

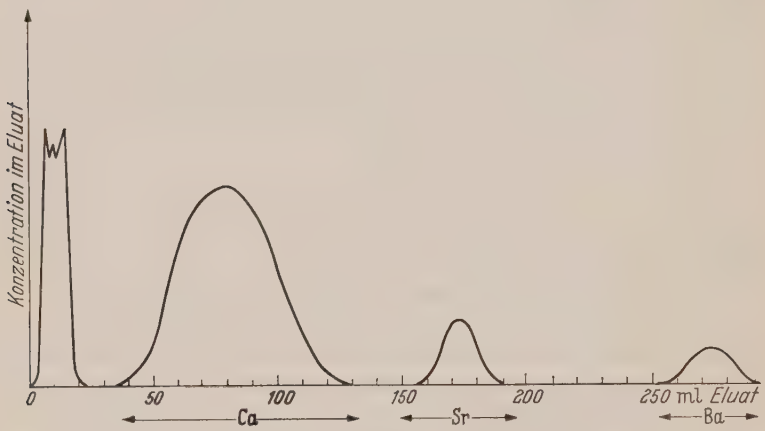

Abb. 1. 10 l Trinkwasser (100 mg Ca^{2+}/l) + je 100 mg Sr- und Ba-Träger. Elution mit 1,5 m Ammoniumlactatlösung, 1,5 ml/min

Soll nur ^{90}Sr bestimmt werden, so kann die Elution mit 1,5 m Ammoniumlactatlösung nach ~75 ml abgebrochen und Ba-Ra können mit 6 n Salzsäure eluiert werden.

Die Fraktionen der Gruppe I werden durch Tüpfelreaktion auf Papier mit Alizarin, die Sr- und Ba-Fraktionen ebenso durch Farbreaktion mit Rhodizonat festgestellt[16,25]. Die Ca-Fraktionen werden mit Ammoniumoxalat gefällt und zur Ausbeutekontrolle manganometrisch titriert. Den einzelnen Fraktionen Farbreagentien zuzusetzen und colorimetrisch auszuwerten, hat sich in der Gegenwart des Ammoniumlactats nicht bewährt. Das Strontium kann in den vereinigten Fraktionen als Carbonat gefällt und nach Zugabe von Fe-Träger einer Reinigungsfällung unterworfen werden; dies ist jedoch nur bei relativ jungem Fall-out nötig. Das Filtrat der $Fe(OH)_3$-Fällung wird dann mit inaktivem Y-Träger zur Gleichgewichtseinstellung versetzt. Von den verschiedenen Möglichkeiten, nach 14—18 Tagen das ^{90}Y vom $^{90}Sr/^{89}Sr$ zu trennen[7,15,22], wurde die klassische Methode der $Y(OH)_3$-Fällung mit CO_2-freiem NH_3-Gas und anschließender Präparation des bei 80° C gefällten $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$ gewählt[1,27]. Die Y-Ausbeute wird durch Wägen des Oxalats bzw. durch

Titration bestimmt. Sie beträgt mindestens 95%. Der Sr-Anteil wird als Carbonat zur Ausbeutebestimmung ausgewogen. Die Aktivitätsbestimmung geschieht durch Messung des Aktivitätsabfalls der Y-Präparate über 3 Halbwertszeiten in einer Antikoinzidenzanlage, Rückrechnung auf den Zeitpunkt der Sr-Y-Trennung und Berücksichtigung der Ausbeutekorrekturen.

Tabelle 1. *Trinkwasser Kiel, Stadtnetz*

Datum	Probenmenge	Wiederauffindung Ca	Wiederauffindung Sr	^{90}Sr-Akt.
	l	%	%	pC/l
16. 3. 1959	5	99,5	98,0	0,137
19. 3. 1959	5	97,6	93,8	0,070
19. 3. 1959	5	96,6	96,7	0,066
25. 3. 1959	5	97,5	100,0	0,063
6. 4. 1959	5	103,0	100,0	0,058
30. 4. 1959	11	100,0	100,1	0,034

Spezielle Aufbereitungen der Proben. Sollte ein sehr silicatreiches Wasser vorliegen, so ist es unter Umständen günstiger, die Probe vor der Trennung auf dem Austauscher durch Eindampfen zu konzentrieren. Eine einfache Vorrichtung, bestehend aus Magnetrührer mit 100 Watt-Heizplatte und 1000 Watt-Oberflächenstrahler, vermag in Quarz- oder Glasschalen 0,5 l Wasser/Std zu verdampfen. Stahl- oder Nickelgefäße eignen sich nicht zum Einengen angesäuerter Wasserproben. Treten dabei keine Flockungen oder Trübungen auf, so können mit Sodalösung die Carbonate gefällt werden. Nach Wiederauflösen in verd. Salpetersäure und Einstellung auf p_H 5,5 kann die Lösung auf den Austauscher gegeben und eluiert werden.

Oberflächen- und Zisternenwasser sind jedoch oft stark verunreinigt. Trübungen durch abgestorbene Mikrolebewesen, Schlamm und dgl. halten einen großen Teil der Aktivität gebunden. Diese Verunreinigungen verhalten sich an Ionenaustauschsäulen naturgemäß anders als echt gelöste Ionen und geben zu erheblichen Fehlresultaten Anlaß, wollte man derartige Proben unmittelbar auf Austauscher geben. Gegenüber einer Filtration und getrennter Bestimmung der ^{90}Sr-Aktivität in Rückstand und Filtrat ist es zeitsparender, die gesamte Menge von z. B. 10 l Wasser (am besten über Nacht) zur Trockne zu bringen. Sodaaufschluß und Eindampfen mit Perchlorsäure mit anschließendem Auswaschen der Silicate oder Abrauchen der Silicate mit Schwefelsäure-Flußsäure mit anschließendem Sodaaufschluß sind dann unerläßlich[17]. Die Aufschlußrückstände werden in Salpetersäure gelöst, auf p_H 5,5 gebracht und auf

Tabelle 2. *Zisternenwasser*

Datum	Bezeichnung	Proben-menge	Ca Wiederauffindung	Sr Wiederauffindung	^{90}Sr-Akt.	Ges.-β-Akt.
		l	%	%	*p*C/l	*p*C/l
25. 5. 59	Odenbüll So. 188	5	103,0	94,3	5,25	183
27. 5. 59	Emmelsbüll So. 190	5	102,0	95,0	2,65	56
5. 5. 59	Dagebüll So. 191	5	101,0	97,5	6,25	93
11. 6. 59	Effkebüll So. 189	5	95,6	99,5	14,1	173
29. 6. 59	Helgoland So. 205	16	101,7	99,4	3,4	46
1. 7. 59	Helgoland So. 206	14,5	95,0	96,3	1,8	41
3. 7. 59	Effkebüll So. 209	14	100,1	95,2	11,4	169
4. 8. 59	Odenbüll So. 10	21	98,2	96,5	5,3	154
5. 8. 59	Effkebüll So. 13	20	98,5	96,7	2,6	77
7. 8. 59	Emmelsbüll So. 34	18	99,5	98,5	2,9	77
25. 9. 59	Pellworm So. 92	19	99,8	99,1	3,6	58
25. 9. 59	Odenbüll So. 91	19	93,2	98,1	3,3	66
25. 9. 59	Emmelsbüll So. 90	19	90,1	96,2	3,7	57
29. 10. 59	Emmelsbüll So. 191	18,5	95,5	99,6	0,1	40
29. 10. 59	Kaiser-Wilh.-Koog So. 177	17	96,8	98,4	3,6	39
20. 11. 59	Emmelsbüll So. 178	10	99,5	95,5	0,3	22
8. 12. 59	Emmelsbüll So. 226	10	99,0	95,0	0,2	23
9. 12. 59	Odenbüll So. 224	10	94,0	98,1	2,0	29
4. 1. 60	Christians-Koog So. 257	10	100,7	99,5	2,6	92
11. 1. 60	Emmelsbüll So. 270	10	90,0	98,0	2,6	65

die Säule gegeben. Sollen W und Cs bestimmt werden, so muß der Sodaaufschluß erst mit Wasser ausgelaugt, der Wasserrückstand in Salzsäure gelöst werden. Der säureunlösliche Rückstand enthält noch Zr und Ce.

In Tab. 1 sind einige Resultate von Trinkwasser, in Tab. 2 von Zisternenwasser zusammengestellt.

Es kann den Tabellen entnommen werden, daß die Wiederauffindung des zugesetzten Sr-Trägers ungleich besser ist als bei einem Fällungsverfahren. Die Gesamt-β-Aktivität wurde nach einer an anderer Stelle veröffentlichten Methode gemessen[20]. Bei den vorliegenden relativ geringen Aktivitätsdifferenzen kann aus Schwankungen der Gesamt-β-Aktivität nicht ohne weiteres auf gleichsinnige Änderungen der ^{90}Sr-Aktivität geschlossen werden.

Methodisches

A. Aufbereitung des Austauschers

1. Dowex 50 X 12 (oder Dowex 50 X 8), 200—400 mesh, wird mit ~6 n Salzsäure mehrmals durchgerührt und abgenutscht, bis das Filtrat farblos ist. Auf gleiche Weise wird anschließend mit dest. Wasser säurefrei gewaschen.

2. In einem Becherglas wird das Harz mit dem 3fachen Vol. 1,5 m NH_4Cl-Lösung, p_H 7,0, 30 min durchgerührt. Nach Absitzen wird dekantiert und die Operation mit frischer NH_4Cl-Lösung wiederholt.

3. Das Harz wird abgenutscht, im Becherglas mehrmals in dest. Wasser suspendiert und wieder abgenutscht, bis das Filtrat Cl^--frei ist. Es wird unter dest. Wasser aufbewahrt.

B. Vorbereitung der Wasserproben

I. *Komplexometrische Titration des Ca-Gehaltes.* Ca wird wie üblich mit ÄDTA-Lösung und Murexid als Indicator, nach Bedarf auch das Mg mit Mg-ÄDTA und Eriochromschwarz T titriert[5].

II. *a) Trinkwasser ohne hohen Silicatgehalt.* Klares Zisternen- oder Oberflächenwasser: Die Proben werden an einer Glaselektrode mit 1 n bzw. 0,1 n Salzsäure auf p_H 5,5 gebracht, $^1/_{10}$ oder $^1/_5$ des Ca-Gehaltes an Sr-Träger zugeben und wie unter C II 1 geschildert auf die Austauschsäule gebracht.

b) Silicatreiches Trinkwasser, silicatreiches Zisternen- und Oberflächenwasser ohne säureunlöslichen Rückstand:

1. In einem 3 l-Becherglas, einer entsprechenden Glas- oder Quarzschale, wird unter magnetischem Rühren mit Heizplatte und Oberflächenstrahler die berechnete Wassermenge ohne Aufkochen bis auf 500 ml eingeengt. Zu Beginn wird die berechnete Menge Sr-Träger zugegeben. Man setzt je Liter 5 ml 10%ige Salzsäure zu.

2. Die Wände werden mit einem Gummiwischer gesäubert. Bei 80°C versetzt man tropfenweise mit konz. Ammoniak bis p_H 8,0, dann mit kaltgesättigter Ammoniumcarbonatlösung bis zur vollständigen Fällung. Der Niederschlag soll 2—3 Std bei 80°C belassen werden.

3. Die Hydroxyde + Carbonate werden auf Weißbandfilter abgenutscht, mit etwas dest. Wasser in ein 100 ml-Zentrifugenglas gespült und mit Salpetersäure (1 : 1) durch tropfenweise Zugabe klar gelöst. Dann werden 1 ml Fe-Träger (5 mg Fe/ml) sowie 0,5 ml Perhydrol zugegeben. Das Gesamtvolumen soll ~50—80 ml sein.

4. Das Zentrifugenglas wird 10—15 min in ein kochendes Wasserbad gestellt (CO_2-Entfernung), dann wird bei 80°C CO_2-frei gewaschenes NH_3-Gas bis zur vollständigen Fällung eingeleitet.

5. Nach Zentrifugieren wird das Dekantat in ein geräumiges Becherglas gegeben, das Zentrifugat erneut in Salpetersäure (1 : 1) gelöst und die Fällung mit NH_3 wiederholt. Die Dekantate werden vereinigt, das Zentrifugat wird verworfen.

6. An einer Glaselektrode werden die Dekantate mit 1 n Salzsäure auf p_H 5,5 eingestellt und gemäß C II 2 auf die Austauschsäule gegeben.

c) Aufschlußverfahren für Zisternen- und Oberflächenwasserrückstände.

1. Die Probe wird unter den B IIb 1 geschilderten Bedingungen bis auf ~50 ml eingeengt und in eine Platinschale übergeführt.

2. Die salzsauren Konzentrate werden bei 80°C im Trockenschrank über Nacht zur Trockne gebracht, bei 500°C verglüht, mit der 4fachen Menge Soda vermischt und auf einem Gebläse zu klarem Fluß geschmolzen (Glühen im Muffelofen hat sich nicht bewährt).

3. Nach Abkühlen bringt man die Platinschale in ein 600 ml-Becherglas, gibt 25 ml Wasser und soviel 60%ige Perchlorsäure zu, bis sich alles unter Erwärmen gelöst hat. Dann wird die Schale unter stetem Abspülen mit Wasser herausgenommen und die Lösung bis zum Auftreten weißer Nebel unter Uhrglasbedeckung erhitzt.

4. Nach Abkühlen wird erneut Wasser zugegeben, bis sich alle Perchlorate gelöst haben, nochmals werden 10—20 ml 60%ige Perchlorsäure zugesetzt und eingedampft.

5. Nach Abkühlen auf ~80°C werden mit Wasser alle Perchlorate gelöst und durch Schwarzbandfilter filtriert. Mit heißer Salzsäure (1 : 9) wird die Kieselsäure ausgewaschen.

6. Das Filtrat wird nach B IIb 2 mit konz. Ammoniak versetzt und weiterverarbeitet.

C. Herstellen der Austauschsäule

I. 1. Ein mit Normalschliff versehenes, am unteren Ende verjüngtes Glasrohr entsprechend berechneter Dimensionen, das kurz über dem unteren Ende eine GO-Fritte eingeschmolzen enthält, wird auf eine Saugflasche gesetzt.

2. Unter schwachem Ansaugen werden Harzsuspension und gleichzeitig dest. Wasser aufgegeben, so daß das Harz nicht trocken wird und keine Risse entstehen. (Ist das Harz einmal verfestigt, ist es ungünstig, noch weitere Suspension nachzugeben.)

II. 1. Sollen Wasserproben gemäß B IIa eingewaschen werden, so wird mit einer Pipette ein Teil der Probe auf die Harzoberfläche gegeben, ohne diese aufzuwirbeln. Dann kann die gesamte restliche Wasserprobe aus einem Scheidetrichter zugefügt werden, der über eine Schlauchverbindung und ein T-Stück mit Hahn und passendem Schliff an die Säule angeschlossen ist. Die Einwaschgeschwindigkeit beträgt ~3 ml/min.

2. Sind die Proben gemäß B IIb 5 aufgearbeitet worden, wird die Lösung mit einer Pipette vorsichtig auf die Harzoberfläche aufgegeben.

3. Ist der Rest Probelösung bis zur Harzoberfläche eingewaschen, werden 50—100 ml dest. Wasser (je nach Größe der Säule) ebenso vorsichtig zugegeben.

4. Ist der Flüssigkeitsspiegel an der Harzoberfläche angekommen, wird 1,5 m Ammoniumlactatlösung, p_H 5,5, zugesetzt und über ein T-Stück wird ein Scheidetrichter mit dem Elutionsmittel angeschlossen (Milchsäure p. a. wird titrimetrisch auf 1,5 m eingestellt und mit NH_3-Gas an einer Glaselektrode auf p_H 5,5 gestellt). Elutionsgeschwindigkeit 1 ml/min.

5. Man läßt das Eluat durch einen Syphon mit 1 ml Kapazität laufen und sammelt jeden Milliliter in Reagensgläsern. Jede Fraktion kann auf Papier getüpfelt und mit Alizarin (gesätt. Lösung in Äthanol) angefärbt werden. Nach 5—10 ml Eluat werden jedem Milliliter Eluat 2 Tropfen 10%iges Ammoniak und 0,5 ml 5%ige Ammoniumoxalatlösung zugesetzt.

6. Sobald die Trübung des CaC_2O_4-Niederschlages erscheint, stellt man einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben unter den Syphon, gibt die fünf vorher liegenden Fraktionen zu und vereint alle folgenden Fraktionen.

7. Bei 1 cm ⌀-Säulen kann die Ca-Elution nach 20—25 Fraktionen beendet sein, bei 2 cm ⌀-Säulen ist sie oft 50—80 Fraktionen lang. Gegen Ende werden einige Fraktionen auf Ca^{2+} geprüft, wobei auch die entstehenden CaC_2O_4-Niederschläge im Erlenmeyer vereinigt werden.

8. Bleibt die Reaktion auf Ca aus, wird jede weitere Fraktion in Reagensgläsern gesammelt und auf Papier mit Na-rhodizonatlösung getüpfelt (0,05 g Na-rhodizonat in 50 ml Wasser).

9. Erscheint die (bei niedriger Konzentration ringförmige) Rotfärbung auf dem Papier, werden die fünf vorhergehenden und alle folgenden Fraktionen in einem 150 ml-Zentrifugenglas gesammelt. Bei 1 cm ⌀-Säulen beträgt die Sr-Elution ~15—20 ml, bei größeren Säulen kann sie je nach Trägerzugabe 40—60 ml betragen. Gegen Ende muß sorgfältig geprüft werden, um Spuren nicht zu übersehen.

D. Aufarbeitung der Ca-Fraktion

Das im Eluat gemäß C II 6—8 ausgefallene CaC_2O_4 wird mit einigen Tropfen konz. Salzsäure in der Wärme gelöst und in einen Meßkolben übergespült. In aliquoten Teilen kann wie üblich Oxalatfällung und manganometrische Titration ausgeführt werden.

E. Aufarbeitung der Sr-Fraktion

1. Zum Eluat werden bei 80° C wenige Milliliter NH_4OH-Lösung und tropfenweise kaltgesätt. $(NH_4)_2CO_3$-Lösung zugegeben. Man läßt die Fällung 1 Std bei 60° C stehen, zentrifugiert, verwirft das Dekantat und löst das Zentrifugat in wenigen Millilitern Salpetersäure (1 : 1).

2. Das Volumen im Zentrifugenglas wird mit dest. Wasser auf 15 ml gebracht, 1 ml Fe-Träger (5 mg Fe/ml) und 0,5 ml Perhydrol werden zugegeben, im kochenden Wasserbad wird 15 min zur CO_2-Entfernung erhitzt.

3. Bei 80° C wird CO_2-frei gewaschenes NH_3-Gas bis zur vollständigen Fällung eingeleitet, es wird schnell abgekühlt und zentrifugiert.

4. Die überstehende Lösung wird in eine 100 ml-Polyäthylenflasche dekantiert, der Rückstand in einigen Millilitern Salpetersäure (1 : 1) gelöst. Dann werden E 2 und 3 wiederholt.

5. Die in der Polyäthylenflasche vereinigten Dekantate säuert man mit 1—2 ml Salpetersäure (1 : 1) an, gibt 1,5 ml Y-Träger (10 mg Y/ml) zu und bewahrt 18 Tage zur Gleichgewichtseinstellung auf.

F. Herstellung des Meßpräparates

1. Die Lösung aus der Polyäthylenflasche wird in ein 60 ml-Zentrifugenglas übergeführt, das CO_2 im Wasserbad verkocht und NH_3-Gas bis zur vollständigen Fällung eingeleitet.

2. Nach schnellem Abkühlen und Zentrifugieren wird das Dekantat in ein 200 ml-Becherglas zur Bestimmung der Sr-Ausbeute gegeben und das ausgefallene $Y(OH)_3$ in 1 ml Salpetersäure (1 : 1) und 4 ml Wasser gelöst.

3. Das Verkochen des CO_2, Ausfällen mit NH_3, Kühlen, Zentrifugieren wird wiederholt. Die Dekantate werden vereinigt.

4. Der $Y(OH)_3$-Niederschlag wird im Zentrifugenglas in 1 ml Salpetersäure (1 : 1) gelöst und bei 80° C mit 20 ml 8%iger Oxalsäurelösung gefällt. Der entstehende Niederschlag wird 15 min bei 80° C im Wasserbad belassen.

5. Nach kurzem Abkühlen wird in einer zerlegbaren Nutsche (Schott & Gen.) entsprechenden Durchmessers auf ein zuvor tariertes Membranfilter (oder auf ein tariertes Blaubandfilter) filtriert, so daß absolut gleiche Schichtdicke entsteht. Nach dem Waschen mit dest. Wasser und mit Äther wird trockengesaugt (~6 bis 7 min lang).

6. Nach vorsichtigem Abheben des oberen Nutschenkörpers wird der Niederschlag zurückgewogen und die Y-Ausbeute errechnet (1 mg $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ = 0,28593 mg Y).

7. Dann wird das Filter mit dem Niederschlag auf ein passendes, mit Uhu-Lösung bestrichenes Stahlplättchen geklebt und der Niederschlag mit 1 Tropfen einer Uhu-Acetonlösung vorsichtig durchtränkt. Nach Trocknen bei 50° C entsteht so ein robustes, gleichmäßiges Meßpräparat. Die Tränkung hat bei den vorliegenden Schichtdicken keinen Einfluß auf das Meßergebnis.

G. Bestimmung der Sr-Ausbeute

1. Die gemäß F 2—3 gesammelten Dekantate werden auf 80° C erwärmt und mit 10 ml kaltgesätt. $(NH_4)_2CO_3$-Lösung gefällt. Die Fällung bleibt 1 Std bei 60° C stehen.

2. Die Fällung wird in einen A 2-Tiegel filtriert, bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und die Ausbeute an Sr berechnet.

Die Eichung der Meßapparatur erfolgt mit einer ^{90}Sr ^{90}-Y-Lösung bekannter Aktivität. Das Eichpräparat wird gemäß F hergestellt. Notfalls kann die Eichung auch mit p.a. KCl erfolgen. Es werden KCl-Präparate steigender Schichtdicke hergestellt, und der Wirkungsgrad der Meßapparatur für „unendlich dünne Schicht" wird gemäß den Methoden von Yankwich[37] oder Schweitzer[31] berechnet.

Zusammenfassung

1. Die Probleme der ^{90}Sr-Bestimmung in Wasserproben werden zusammenfassend besprochen.

2. Eine Ionenaustauschmethode wird beschrieben, die auf der Adsorption aller Kationen an Austauschharz und selektiver Elution der Erdalkalien mit Ammoniumlactat beruht.

3. Es wird eine Arbeitsanleitung für Trinkwasser, Oberflächen- und Zisternenwasser gegeben, die es erlaubt, ^{90}Sr mit großer Genauigkeit zu bestimmen.

4. Ergebnisse einiger Untersuchungen von Trink- und Zisternenwasser aus Schleswig-Holstein werden mitgeteilt.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung des Bundesministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft durchgeführt, wofür der Dank des Verfassers und der Anstalt ausgesprochen wird. Außerdem sei an dieser Stelle Herrn H. Zabel und Fräulein I. Arp für gewissenhafte Durchführung der analytischen Arbeiten gedankt.

Literatur

[1] Bryant, F. J., u. A. C. Chamberlain: AERE-HP-R 2056. — [2] Bryant, E. A., J. E. Sattizahn u. B. Warren: Analyt. Chemistry **31**, 334 (1959); vgl. diese Z. **172**, 282 (1960). — [3] Cohen, P., u. G. Prado: Energie nucleaire **1**, 89 (1957). — [4] Davis, P. S.: Nature (London) **183**, 674 (1959); vgl. diese Z. **173**, 237 (1960). — [5] Deutsche Einheitsverfahren z. Wasser-, Abwasser- u. Schlammuntersuchung, Verl. Chemie, Weinheim 1954. — [6] Diamond, R. M.: J. Amer. chem. Soc. **77**, 2978 (1958). — [7] Dryssen, D.: Acta chem. scand. **11**, 1277 (1957); vgl. diese Z. **163**, 136 (1958). — [8] Farabee, L. B.: Arch. Ind. Health **17**, 200 (1958); ORNL **1955**, 1932. — [9] Fouarge, J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 342 (1955); **18**, 225 (1958); vgl. diese Z. **148**, 205 (1955/56); **164**, 434 (1958). — [10] Fritze, K., u. F. Strassmann: Z. Naturforsch. **11a**, 277 (1956). — [11] Gerhardt, L.: Natur-

wissenschaften **33**, 56 (1946). — [12] Glendenin, L. E.: The Fission Products. In C. D. Coryell: Radiochem. Studies. New York 1951. — [13] Hahn, R. B., u. C. P. Straub: J. Amer. Water Works Assoc. **47**, 335 (1955). — [14] Hamada, G. H., u. E. P. Hary: U.S. Atomic Energy Comm. HASL 33. — [15] Hamaguchi, H., N. Ikeda u. T. Kawashima: Japan Analyst **7**, 243 (1958); vgl. diese Z. **166**, 366 (1959). — [16] Heisig, G. B., u. F. H. Pollard: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 234 (1957); vgl. diese Z. **159**, 217 (1957/58). — [17] Herrmann, G., u. G. Erdelen: Bundesminister f. Atomkernenergie u. Wasserwirtschaft, Schriftreihe Nr. 10, 1959. — [18] Honda, M.: Japan Analyst **3**, 132 (1954). — [19] Kahn, B., u. S. A. Reynolds: J. Amer. Water Works Assoc. **50**, 613 (1958). — [20] Knapstein, H.: Landwirtsch. Forsch. (im Druck). — [21] Kooi, J.: Analyt. Chemistry **30**, 532 (1958); vgl. diese Z. **167**, 62 (1959). — [22] Krause, D. P.: Argonne Natl. Lab. ANL 5919 (1958). — [23] Leliaert, G., u. J. Eeckhaut: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 311 (1957); vgl. diese Z. **160**, 39 (1958). — [24] Lerner, M., u. W. Rieman III: Analyt. Chemistry **26**, 610 (1954); vgl. diese Z. **145**, 205 (1955). — [25] Llacer, A. J.: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 921; vgl. diese Z. **151**, 374 (1956). — [26] Ludwig, F.: Atompraxis **5**, 339 (1959). — [27] Marsh, J.: J. chem. Soc. (London) **1943**, 40. — [28] Martell, E. A.: AECU-3262 (1956), Enrico Fermi Inst. Univ. of Chicago. — [29] Milton, G. M., u. W. F. Grummit: Canad. J. Chem. **35**, 541 (1957); vgl. diese Z. **160**, 39 (1958). — [30] Power, W. H., u. H. W. Kirby: Analyt. Chemistry **31**, 1077 (1959). — [31] Schweitzer, G. K., u. B. R. Stein: Nucleonics **7**, 65 (1950). — [32] Stanley, C. W., u. P. Kruger: Nucleonics **14**, 114 (1956). — [33] Sugihara, T. T., H. I. James, E. J. Troianello u. V. T. Bowen: Analyt. Chemistry **31**, 44 (1959); vgl. diese Z. **172**, 67 (1960). — [34] U.S. Atomic Energy Comm. Health and Safety Lab., Report NYO 4617. — [35] U.S. Atomic Energy Comm. Health and Safety Lab., Report NYO 4700. — [36] Weiss, H. V., u. W. H. Shipman: Analyt. Chemistry **29**, 1764 (1957); vgl. diese Z. **163**, 375 (1958). — [37] Yankwich, P. E., u. T. H. Narris: Analyt. Chemistry **19**, 439 (1948).

Dipl.-Chem. H. Knapstein, Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Kiel, Gutenbergsstraße 77

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Universität Amsterdam (Holland)

Die Anwendung von Kaliummanganat in der quantitativen Analyse

V. Die Stabilität von Kaliummanganatlösungen bei höheren Temperaturen*

Von

H. L. Polak und G. den Boef

(Eingegangen am 5. März 1960)

Wie den Boef[1] vor einiger Zeit gezeigt hat, ist alkalische Kaliummanganatlösung unter geeigneten Bedingungen eine gut brauchbare oxydimetrische Maßflüssigkeit (vgl. auch[7,8]). Arsen(III)[2,8], Tellur(IV)[2,7], Antimon(III)[3] werden rasch oxydiert und können durch direkte

* IV. Mitteilung: den Boef, G., u. A. Daalder: diese Z. **172**, 360 (1960).

potentiometrische Titration bestimmt werden. Die Bestimmung von Chrom(III)[4] ist auch möglich, erfordert aber wegen des trägen Reaktionsverlaufes ziemlich lange Wartezeiten.

Ebenso wie bei Chrom geht die Oxydation auch bei anderen anorganischen und besonders organischen Stoffen bei Raumtemperatur langsam vor sich. Wenn man also Kaliummanganat allgemeiner anzuwenden wünscht, ohne lange Reaktionszeiten in Kauf nehmen zu müssen, wird man trachten bei höherer Temperatur zu arbeiten.

Gall u. Ditt[5] haben einige Stoffe durch Oxydation mit Kaliummanganat bei Siedehitze bestimmt und dabei auf 1% genaue Ergebnisse erzielt, ohne aber die Stabilitätsverhältnisse des Manganats bei Siedehitze näher zu untersuchen. Pode u. Waters[8] sind dagegen der Ansicht, daß es wegen der Selbstzersetzung von Kaliummanganat in Mangandioxyd und Sauerstoff nicht möglich sei, quantitative Bestimmungen bei höherer Temperatur auszuführen.

Um hier Klarheit zu schaffen, haben wir eine systematische Untersuchung über die Stabilität von Manganatlösungen bei höherer Temperatur durchgeführt, wobei insbesondere auch der Einfluß von Zusätzen an Tellursäure, Mangandioxyd und Kaliumpermanganat geprüft worden ist. Tellursäure ist ja ein häufig verwendeter Zusatz bei Bestimmungen mit Manganat als Oxydationsmittel, Mangandioxyd tritt bei vielen Umsetzungen mit Manganat als Reaktionsprodukt auf, die Wirkung von Zusätzen an Permanganat ist schließlich untersucht worden, weil wir Gemische von Manganat und Permanganat zur Durchführung gewisser Bestimmungen in Aussicht genommen haben.

Unsere Untersuchungen umfassen folgende Versuchsreihen:

1. Prüfung der Beständigkeit von 0,03 m Kaliummanganat in 1 m und 3 m KOH- und NaOH-Lösung, a) ohne Zusätze, b) in Gegenwart von Tellursäure, c) in Gegenwart von Mangandioxyd.

2. Prüfung der Beständigkeit von Manganat-Permanganatgemischen in 1 m und 3 m KOH- und NaOH-Lösung ohne Zusätze sowie in Anwesenheit von Tellursäure oder Mangandioxyd.

3. Prüfung der Beständigkeit von 0,004 m Kaliummanganat in 1 m und 3 m KOH-Lösung ohne Zusätze und mit Zusätzen an Tellursäure oder Mangandioxyd.

Versuche und ihre Ergebnisse

Über die verwendeten Chemikalien wurde schon in einer früheren Abhandlung berichtet. Die Stabilitätsexperimente wurden in folgender Weise durchgeführt: 150 mg bzw. 20 mg Kaliummanganat wurden in 25 ml 1 m oder 3 m Lauge gelöst, die Lösungen wurden während bestimmter Zeiten (4—12 Std) bei verschiedenen Temperaturen erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Überschüssen an Kaliumjodid und Schwefelsäure versetzt und das freigemachte Jod mit 0,1 n (bzw. 0,01 n) Natriumthiosulfatlösung titriert. Der Verlust an Wirkungswert der Kaliummanganatlösung

ergibt sich durch Vergleich mit einer ähnlichen Analyse von Manganat ohne Erhitzung und ohne Wartezeit.

1a. Die Stabilität von Manganat in 1m und 3m KOH- und NaOH-Lösung

Tab. 1 zeigt den Zersetzungsgrad von Lösungen von 150 mg K_2MnO_4 unter verschiedenen Bedingungen. Aus der Tabelle geht hervor, daß 0,03 m Lösungen von Manganat in 1 m oder 3 m KOH-Lösung bei 12 Std langem Erhitzen auf 60°C völlig unverändert bleiben. Bei Anwendung von NaOH wurden allerdings geringe Sauerstoffverluste beobachtet, die aber wahrscheinlich auf Verunreinigungen der Lauge zurückzuführen sind. Die Verluste nehmen bei höherer Temperatur merklich zu.

Tabelle 1a. *Prozent-Verlust an Wirkungswert von 0,03 m K_2MnO_4-Lösung in bezug auf Reduktion zu Mn^{II}*

Temperatur °C	Zeitdauer in Std	Prozent Verlust in			
		1 m KOH-Lösung	3 m KOH-Lösung	1 m NaOH-Lösung	3 m NaOH-Lösung
100	4	− 0,3	− 0,4	—	—
80	4	− 0,1	0,0	—	—
	10	− 0,1	− 0,3	− 0,5	− 2,0
70	10	− 0,2	− 0,2	− 0,3	− 0,6
60	4	+ 0,1	+ 0,1	− 0,1	0,0
	12	− 0,1	− 0,1	− 0,2	− 0,4

1b. Die Stabilität von Manganat in 1 m und 3 m KOH- und NaOH-Lösung in Gegenwart von H_2TeO_4

Die Zusätze an Tellursäure betragen 100 mg H_2TeO_4. Während bei den in früheren Abhandlungen beschriebenen oxydimetrischen Bestimmungen die Manganatüberschüsse potentiometrisch bestimmt wurden, haben wir hier aus praktischen Gründen das jodometrische Bestimmungsverfahren verwendet.

Tabelle 1b. *Prozent-Verlust an Wirkungswert von 0,03 m K_2MnO_4-Lösung in Anwesenheit von 100 mg H_2TeO_4 in bezug auf Reduktion zu Mn^{II}*

Temperatur °C	Zeitdauer in Std	Prozent Verlust in			
		1 m KOH-Lösung	3m KOH-Lösung	1 m NaOH-Lösung	3 m NaOH-Lösung
60	6	—	—	− 0,1	0,0
	12	− 0,1	− 0,2	− 0,2	+ 0,1
70	6	—	—	0	+ 0,1
	12	− 0,3	− 0,6	− 0,4	− 0,4

Aus Tab. 1b erkennt man, daß auch in Anwesenheit von H_2TeO_4 die Kaliummanganatlösungen bei 60°C stabil sind. Die Lösungen in 1 m NaOH- und KOH-Lösung sind nach dem Erhitzen wegen der Disproportionierung von Manganat in Permanganat und Mangandioxyd deutlich

blau gefärbt. Wie man aus der Tabelle sieht, treten dabei kaum Sauerstoffverluste auf. (Siehe auch unten bei 2.) Da bei 70° C bereits ein deutlicher Zersetzungsanstieg festzustellen ist, wird man bei praktischen Analysen zweckmäßig nicht über die Arbeitstemperatur von 60° C hinausgehen.

1c. Die Stabilität von Manganat in 1 m und 3 m KOH- und NaOH-Lösung in Gegenwart von MnO_2

Bei oxydimetrischen Bestimmungen mit Kaliummanganat in alkalischem Medium entsteht Mangandioxyd als Reaktionsprodukt, wenn keine Tellursäure zugefügt worden ist. Bei den Stabilitätsversuchen haben wir der 0,03 m Kaliummanganatlösung 0,01 Mol Mn^{II} (als Sulfat) zugesetzt. Nach der Gleichung $MnO_4^{2-} + Mn^{2+} = 2\,MnO_2$ bilden sich dabei 0,02 Mole MnO_2, und die verbliebene Manganatlösung hat die Molarität 0,02 m. Die jodometrische Bestimmung ergibt vor und nach dem $MnSO_4$-Zusatz den gleichen Thiosulfatverbrauch, weil beim Umsatz mit Kaliumjodid-Säure das gesamte Mangan in den zweiwertigen Zustand übergeführt wird. Der Zusatz von Mangansulfat muß in Stickstoffatmosphäre erfolgen, da sonst das in alkalischem Medium gebildete Mangan(II)-hydroxyd schon vom Luftsauerstoff oxydiert wird, ehe die Reaktion mit Manganat stattfindet.

Tab. 1c zeigt die Ergebnisse dieser Stabilitätsversuche. Man erkennt, daß Manganatlösung in alkalischem Milieu bei 60° C auch in Anwesenheit des Mangandioxydniederschlages vollkommen stabil ist.

Tabelle 1c. *Prozent Verlust an Wirkungswert von 0,03 m K_2MnO_4-Lösung in Anwesenheit von MnO_2 bezogen auf Reduktion zu Mn^{II}*

Temperatur ° C	Zeitdauer in Std	Prozent Verlust in			
		1 m KOH-Lösung	3 m KOH-Lösung	1 m NaOH-Lösung	3 m NaOH-Lösung
60	13	− 0,1	+ 0,1	0,0	+ 0,1
70	13	− 0,5	− 0,5	− 0,4	− 0,4

2. Stabilität von Gemischen von Manganat und Permanganat

Bei bisher nicht veröffentlichten Versuchen über die Anwendung von Kaliummanganat haben wir den Lösungen mitunter am Ende der Reaktion eine kleine Menge Kaliumpermanganat zugesetzt. Dieser Zusatz kann dienen: a) zur Vollendung der Reaktion bei schwer zu oxydierenden Verbindungen; b) zur Beschleunigung eines normalen Reaktionsverlaufs.

Den Boef hat darauf hingewiesen[1], daß Sauerstoffverluste alkalischer Permanganatlösungen bei Zimmertemperatur nicht zu befürchten sind, wenn in der Lösung auch Manganat vorhanden ist. In der vorliegenden Arbeit haben wir die Stabilität der Gemische von Permanganat und

Manganat auch bei erhöhter Temperatur untersucht. Die Resultate dieser Versuche sind in den Tab. 2 und 3 wiedergegeben.

Tab. 2 zeigt den Einfluß des Konzentrationsverhältnisses der beiden Komponenten auf die Zersetzung. Die Zeitdauer bei all diesen Versuchen war 1 Std. Die Temperatur betrug 60° C.

Tabelle 2. *Prozent Verlust an Wirkungswert von Gemischen von Manganat und Permanganat in bezug auf Reduktion zu Mn^{II}*
(Temperatur 60° C; Erhitzungsdauer 1 Std)

Versuch	Molarität		Prozent Verlust in			
	K_2MnO_4	$KMnO_4$	1 m KOH-Lösung	3 m KOH-Lösung	1 m NaOH-Lösung	3 m NaOH-Lösung
A	0,10	0,01	— 0,2	0,0	0,0	0,0
B	0,05	0,01	— 0,3	0,1	0,0	— 0,2
C	0,043	0,01	— 0,1	0,0	0,0	— 0,2
D	0,030	0,01	— 0,2	0,0	— 0,2	— 0,1
E	0,015	0,01	— 0,1	— 0,1	— 0,2	— 0,2
F	0,0075	0,01	0,0	— 0,4	— 0,2	— 0,3
G	0,0037	0,01	— 0,4	— 0,8	— 0,2	— 1,0
H	0,0030	0,01	— 0,3	— 0,7	— 0,2	— 1,5
I	0,0018	0,011	— 0,4	— 0,1	— 0,6	— 2,5
J	0	0,002	— 1,2	— 1,3	— 1,1	— 2,3

Aus Tab. 2 geht hervor, daß die Lösungen ziemlich stabil sind und bei nicht zu niedrigen Konzentrationen an Manganat, d.h. bis zu 0,015 m K_2MnO_4 und 0,01 m $KMnO_4$ nur geringe Sauerstoffverluste zeigen.

Tabelle 3. *Prozent Verlust an Wirkungswert in bezug auf Reduktion zu Mn^{II} von Gemischen, die 0,043 m an K_2MnO_4 und 0,01 m an $KMnO_4$ sind*
[Temperatur 60° C. a) ohne Zusätze, b) in Gegenwart von 100 mg Tellursäure, c) in Gegenwart von MnO_2]

	Zeitdauer in Std	Prozent Verlust in			
		1 m KOH-Lösung	3 m KOH-Lösung	1 m NaOH-Lösung	3 m NaOH-Lösung
a	1	0,0	— 0,2	— 0,2	— 0,1
	2	— 0,1	— 0,1	— 0,3	— 0,1
	4	— 0,2	— 0,3	— 0,2	+ 0,1
b	1	0,0	— 0,2	— 0,2	— 0,1
	2	— 0,1	— 0,1	— 0,3	— 0,1
	4	— 0,2	— 0,3	— 0,2	+ 0,1
c	1	— 0,1	— 0,1	— 0,2	— 0,2
	2	— 0,1	0,0	— 0,3	— 0,1
	4	— 0,2	— 0,2	— 0,2	0,0

Für die Stabilitätsversuche in Anwesenheit von Tellursäure und Mangandioxyd haben wir Konzentrationen von 0,043 m K_2MnO_4 und 0,011 m $KMnO_4$ gewählt (Versuch C, Tab. 2). Die Resultate sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, beeinflussen weder Tellursäure noch Mangandioxyd die an und für sich geringe Zersetzung der Manganat-Permanganatgemische. Man kann also auch in diesen Fällen mit sehr geringen Verlusten bis zu 4 Std auf 60° C erwärmen.

3. Stabilität von stärker verdünnten Manganatlösungen

In allen vorstehenden Fällen enthielten die Lösungen 150 mg K_2MnO_4 in 25 ml Lauge. Wir untersuchten nun auch Lösungen mit nur 20 mg K_2MnO_4 in 25 ml Lauge (0,004 m Manganatlösungen) in bezug auf Stabilität. Die Lösungen erwiesen sich in den ersten Versuchen als wenig beständig (siehe Tab. 4). Zur Herstellung der Lösungen hatte das gewöhnliche destillierte Wasser gedient. Da die geringe Stabilität der Lösungen den bisherigen Erfahrungen widersprach, vermuteten wir, daß reduzierend wirkende Verunreinigungen des Wassers an der raschen Zersetzung des Manganats schuld sein könnten. Die Vermutung erwies sich als richtig. Denn in Versuchen, in denen das Wasser vor Gebrauch nochmals unter Zusatz

Tabelle 4. *Prozent Verlust von 0,004 m K_2MnO_4 in 1 m KOH-Lösung in bezug auf Reduktion zu Mn^{II} in und ohne Anwesenheit von Tellursäure*

Zeitdauer in Std	Temperatur ° C	Prozent Verlust in	
		1 m KOH-Lösung	1 m KOH-Lösung + 50 mg H_2TeO_4
6	50	— 1,6	— 1,5
6	60	— 1,8	— 2,7

Tabelle 5. *Prozent Verlust an Wirkungswert von 0,0066 m K_2MnO_4-Lösung (20 mg K_2MnO_4) in Lauge in bezug auf Reduktion zu Mn^{II}*

a) ohne Zusätze, b) in Gegenwart von 50 mg Tellursäure, c) in Gegenwart von MnO_2

	Temperatur ° C	Zeitdauer in Std	Prozent Verlust in	
			1 m KOH-Lösung	3 m KOH-Lösung
a	50	4	— 0,1	— 0,2
		12	— 0,1	— 0,1
	60	4	— 0,2	— 0,1
		12	— 0,3	— 0,4
b	50	4	— 0,1	— 0,2
		12	— 0,2	— 0,2
	60	4	— 0,1	— 0,1
		12	— 0,4	— 0,3
c	50	4	—	— 0,2
		12	— 0,1	— 0,1
	60	4	— 0,3	— 0,1
		12	— 0,1	— 0,3

von Permanganat und Natriumhydroxyd destilliert worden war, erlitt das Manganat eine viel geringere Zersetzung. Wie man aus Tab. 5 entnehmen kann, ist auch bei vierstündigem Erhitzen dieser Lösungen

auf 50 oder 60° C keine schädliche Abnahme des Wirkungswertes festzustellen, auch dann nicht, wenn Tellursäure oder Mangandioxyd zugegen ist.

Diskussion

Alkalische Permanganatlösungen zeigen einen Sauerstoffverlust, der zunimmt mit steigender Laugekonzentration und abnehmender Permanganatkonzentration. Den Boef[1] hat gezeigt, daß vor allem im Anfang der Reaktion große Sauerstoffverluste auftreten. Quantitative Bestimmungen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sind daher nur möglich, wenn man mit ziemlich konzentrierten Permanganatlösungen bei Zimmertemperatur arbeitet. Solche Bestimmungen sind von Imhof[6] und Stamm[10] ausgeführt worden. Wegen der Unmöglichkeit bei höherer Temperatur zu arbeiten, gelang Imhof in den meisten Fällen nur nach sehr langer Zeit (bis zu 24 Std) die vollständige Oxydation von organischen Verbindungen. Stamm umgeht diese langen Wartezeiten, indem er mit einem so großen Überschuß an Permanganat arbeitet, daß nur die Reduktion zu Manganat auftritt. Kleine Mengen der zu bestimmenden Stoffe können auf diese Weise nur mit ziemlich großen Titrierfehlern bestimmt werden. Wenn in Permanganatlösungen entweder durch die Oxydation eines Stoffes oder durch die Selbstzersetzung ein gewisser Teil vom Permanganat in Manganat verwandelt ist, nimmt die Selbstzersetzung stark ab. Es war unsere Absicht, ein starkes Oxydationsmittel für die quantitative Analyse in alkalischer Lösung aufzufinden, das auch bei erhöhter Temperatur und bei niedrigen Konzentrationen stabil ist, wie es z. B. das Ce^{IV} in heißer schwefelsaurer Lösung ist.

Aus den Zersetzungsexperimenten von $KMnO_4$ schlossen wir, daß ein solches Oxydationsmittel im Kaliummanganat und in Gemischen von $KMnO_4$ und K_2MnO_4 vorliegen müsse. In dieser Arbeit haben wir gezeigt, daß diese beiden Oxydationsmittel bei erhöhter Temperatur und bei nicht allzu niedriger Konzentration sehr stabil sind.

Viele Stoffe, sowohl anorganische (z. B. S^{2-}, CN^-, CNS^-) als auch organische (z. B. HCOOH, Glykolsäure, Äpfelsäure) werden in saurem Medium nicht eindeutig oder nur mit sehr geringer Geschwindigkeit oxydiert, während die Oxydation in alkalischer Lösung stöchiometrisch und mit genügender Geschwindigkeit stattfindet.

Nach unserer Meinung ist daher die Anwendung des neuen Oxydationsmittels eine wesentliche Verbesserung der analytischen Praxis. In Kürze werden wir über Anwendungen dieser Methode berichten.

Zusammenfassung

Die Stabilität von Kaliummanganat und von Gemischen von Kaliummanganat und Kaliumpermanganat bei höherer Temperatur in alkalischer Lösung wurde, auch in Anwesenheit von Tellursäure und Mangandioxyd, untersucht.

Es wurde festgestellt, daß 60°C die beste Arbeitstemperatur ist und daß bei den genannten Lösungen bis zu dieser Temperatur während 4—12 Std praktisch keine Sauerstoffverluste auftreten. Die erwähnten Lösungen sind daher als Oxydationsmittel für die quantitative Analyse bei höherer Temperatur in alkalischem Medium geeignet.

An dieser Stelle möchten wir Prof. Dr. W. van Tongeren für sein Interesse an dieser Arbeit danken.

Literatur

[1] Den Boef, G.: diese Z. **166**, 321 (1959). — [2] Den Boef, G., J. den Boef-Nugteren u. B. van Laar: diese Z. **166**, 422 (1959). — [3] Den Boef, G., u. A. Daalder: diese Z. **167**, 430 (1959). — [4] Den Boef, G., u. A. Daalder: diese Z. **172**, 360 (1960). — [5] Gall, H., u. M. Ditt: diese Z. **87**, 333 (1932). — [6] Imhof, J. G.: Dissertation 1932, Utrecht. — [7] Issa, I. M., M. G. E. Allam u. M. N. A. Amer: diese Z. **172**, 87 (1960). — [8] Issa, I. M., H. Khalifa u. M. G. E. Allam: diese Z. **172**, 21 (1960). — [9] Pode, J. S. F., u. W. A. Waters: J. chem. Soc. (London) **1956**, 717. — [10] Stamm, H.: Die Reduktion von Permanganat zu Manganat als Grundlage eines neuen Titrationsverfahrens. Akad. Verlag Halle 1937. — [11] Tomíček, O., O. Pročke u. V. Pavelka: Collect. czechoslov. chem. Commun. **11**, 449 (1939).

H. L. Polak, Laboratorium voor Analytische Scheikunde,
Nieuwe Achtergracht 125, Amsterdam (Holland)

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge bei der Elementaranalyse

II. Mitteilung*

Herstellung hochaktiver Rohrfüllungen für die N-Bestimmung

Von
Gerald Kainz und Heinz Horwatitsch

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 11. März 1960)

In der vorangegangenen Arbeit[2] haben wir gezeigt, daß die Oxydationsverhältnisse bei der N-Bestimmung wesentlich ungünstiger liegen als bei der C-H-Bestimmung. Will man mit einer Ofentemperatur von 700°C auskommen (obere Grenze für die Verwendung von Supremaxglas), so müssen vor allem 2 Bedingungen eingehalten werden: 1. die Substanz muß nach der von Pregl angegebenen Technik vergast werden und 2. die Strömungsgeschwindigkeit im Verbrennungsrohr darf 1 ml/min nicht überschreiten. Ändert man nur eine dieser Bedingungen, so gehen flüchtige Crackprodukte, die bei der Pyrolyse der Probe entstehen, z. B.

* I. Mitteilung: Kainz, G., u. H. Horwatitsch: diese Z. **175**, 166 (1960).

Methan, unzersetzt hindurch und täuschen im Azotometer Stickstoff vor (vgl. KAINZ u. KASLER[3]). Das Oxydationsvermögen der Rohrfüllung reicht eben nur für die von PREGL angegebenen Bedingungen.

Die Einhaltung der ersten Bedingung — Vergasung der Probe nach der Preglschen Technik — ist heute leicht erfüllbar, nachdem es uns kürzlich gelang, diese Technik mit einer Automatik nachzuahmen (KAINZ u. HAINBERGER[1]). Die Einhaltung der zweiten Bedingung — Strömungsgeschwindigkeit maximal 1 ml/min — ist zwar nicht schwierig, erfordert aber eine relativ lange Analysendauer.

Es bestand daher schon lange der Wunsch, die Strömungsgeschwindigkeit bei der N-Bestimmung zumindest auf die Geschwindigkeit der C-H-Analyse (4 ml/min) erhöhen zu können. Dies setzt allerdings eine wesentlich wirksamere Rohrfüllung als das heute übliche grobe Kupferoxyd voraus. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, Oxydationsschichten aus Kupferoxyd zu entwickeln, die auch bei höherer Strömungsgeschwindigkeit und unterhalb 700° C eine quantitative Oxydation der flüchtigen Crackprodukte, insbesondere von Methan, ermöglichen.

Versuche in dieser Hinsicht wurden mit Kupferoxyd im Rahmen der N-Bestimmung noch nicht angestellt. Man nahm es als gegeben hin, daß Kupferoxyd nicht mehr zu leisten imstande wäre. Die einzige Möglichkeit, die man bisher sah, war die, andere Oxyde, wie z. B. Kobalt(II,III)-oxyd[7] und das Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat[4], zu verwenden. Diese weisen schon bei tieferer Temperatur eine größere Sauerstofftension auf als Kupferoxyd und sind daher reaktionsfähiger.

Wir versuchten, die gestellte Aufgabe — Herstellung von hochwirksamen Kupferoxyd — auf zwei Wegen zu lösen: 1. durch Verkleinerung der Korngröße und 2. durch Imprägnieren des Kupferoxyds mit anderen Oxyden oder Metallen.

I. Einfluß der Korngröße auf die Wirksamkeit von Kupferoxyd

Kürzlich haben wir beobachtet, daß man durch Zerkleinern von grobem Kupferoxyd, wie es PREGL verwendet, und Aussieben einer Korngröße von etwa 0,5 mm ein etwas aktiveres Präparat erhält (KAINZ u. HAINBERGER[1]). Wir stellten nun noch kleinere Siebfraktionen her (0,3—0,75 mm und 0,15—0,30 mm) und oxydierten diese Präparate, die etwas rötlich aussahen (Cu_2O) bei 500° C. Zur Testung dieser Präparate zogen wir Methan heran, da dieses gegen Oxydation sehr beständig ist. Abb. 1 zeigt die Verbrennungskurven obiger Präparate in Vergleich mit grobem Kupferoxyd. Man sieht, daß durch Zerkleinern eine Steigerung der Oxydationswirkung eintritt.

Die Steigerung der Wirksamkeit geht auch aus der Mindesttemperatur hervor, die für eine 100%ige Oxydation von Methan erforderlich ist. Diese beträgt bei grobem Kupferoxyd 775° C, bei Korngröße 0,30—0,75 mm 730° C und bei Korngröße 0,15—0,30 mm 700° C (Strömungsgeschwindigkeit 4 ml/min). Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 ml/min liegen die Mindesttemperaturen etwas tiefer; sie betragen in gleicher Reihenfolge: 725°, 680° und 650° C.

Einer Untersuchung noch kleinerer Korngrößen stand vorerst im Wege, daß Schichten von 15 cm Länge einen starken Strömungswiderstand aufweisen, der mit den üblichen Druckeinrichtungen der N-Bestimmung nicht überwindbar ist. Wir haben daher die Kupferoxydschicht auf 2,5 cm verkürzt und von jedem Präparat eine Verbrennungskurve aufgenommen. Abb. 2 zeigt, daß feinkörniges Kupferoxyd wesentlich wirksamer ist als grobes Kupferoxyd. So genügen 2,5 cm eines Präparats der Korngröße 0,06 bis 0,07 mm, um Methan bei 700° C und einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 ml/min quantitativ zu oxydieren.

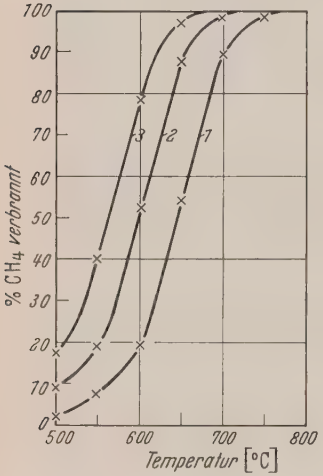

Abb. 1. Verbrennung von Methan an Kupferoxydpräparaten verschiedener Korngröße (Schichtlänge 15 cm). *1* grobes Kupferoxyd; *2* Korngröße 0,30—0,75 mm; *3* Korngröße 0,15—0,30 mm

Bei Abb. 2 fällt auf, daß die Verbrennungskurven im Bereich von 400 bis etwa 600° C wesentlich von der üblichen S-Form abweichen. Man hat den Eindruck, daß das Präparat von einer wirksameren Form (bei tieferer Temperatur) in eine weniger wirksame Form (bei höherer Temperatur) übergeht. Das Studium dieser Erscheinung ist einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Um die Korngröße noch weiter vermindern zu können, haben wir gefälltes Kupferoxyd hergestellt. Die Korngröße dieses Präparates war — nach mikroskopischer Untersuchung —

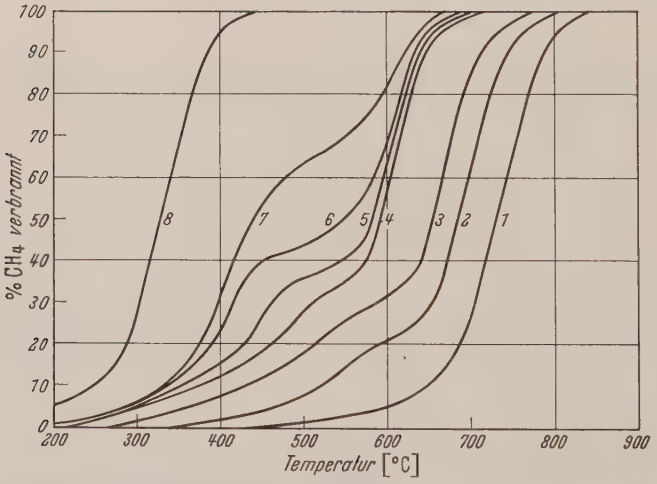

Abb. 2. Verbrennung von Methan an Kupferoxydpräparaten verschiedener Korngröße (Schichtlänge 2,5 cm). *1* grobes Kupferoxyd; *2* Korngröße 0,30—0,75 mm; *3* 0,15—0,30 mm; *4* 0,09—0,15 mm; *5* 0,07—0,09 mm; *6* 0,06—0,07 mm; *7* kleiner als 0,06 mm; *8* gefälltes Kupferoxyd (Korngröße unter 0,001 mm)

kleiner als 1 μ. Um es als Rohrfüllung verwenden zu können, wurde es mit Wasser zu einer Paste verrührt und diese nach dem Trocknen in kleine Stücke zerstoßen. Die Aktivität dieses Präparates war hervorragend (Abb. 2, Ziffer 8). Es oxydierte Methan bei einer Schichtlänge von 2,5 cm bereits bei 470° C quantitativ. Bei einer Schichtlänge von 15 cm konnten wir die Temperatur sogar auf 410° C senken.

Da nach obigem ein Zusammenhang zwischen der Korngröße und der Wirksamkeit von Kupferoxyd besteht, haben wir in Abb. 3 den Prozent-

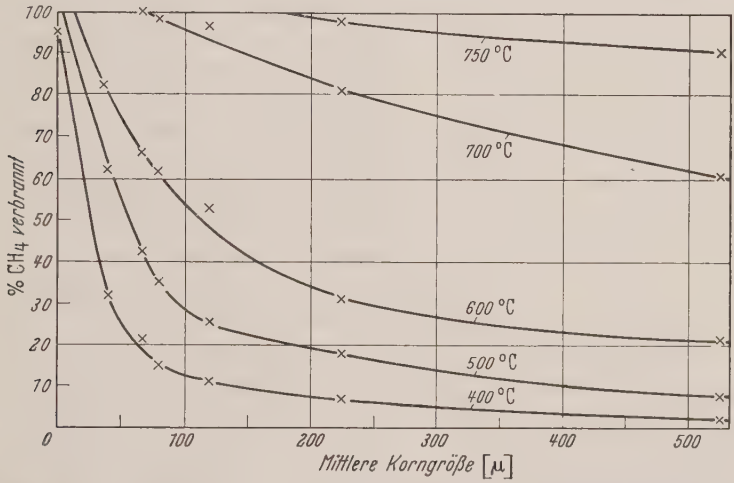

Abb. 3. Abhängigkeit der Verbrennung von Methan von der mittleren Korngröße

satz an verbranntem Methan gegen die Korngröße aufgetragen und die Punkte mit gleicher Verbrennungstemperatur verbunden. Wir ersehen daraus, daß der Einfluß der Korngröße ganz bedeutend ist. Die Korngröße fällt allerdings bei tieferen Verbrennungstemperaturen mehr ins Gewicht als bei höheren.

Wie läßt sich nun der Einfluß der Korngröße auf die Wirksamkeit von Kupferoxyd erklären? Eine rechnerische Überlegung zeigt, daß beim Zerkleinern die Oberfläche des Präparates exponentiell ansteigt. Nimmt man in vereinfachender Weise an, daß das Präparat in Form kleiner Würfel vorliegt, so wird die Oberfläche beim Zerkleinern auf die halbe Kantenlänge verdoppelt. Nach n-Teilungsschritten beträgt die Oberfläche das 2^n-fache der ursprünglichen Oberfläche; die Kantenlänge nimmt auf den $^1/_2{}^n$-ten Teil ab.

Nach derselben Potenzreihe wie die Oberfläche nimmt auch der Prozentsatz an verbranntem Methan bei 400° C zu (vgl. Abb. 3). Dies bedeutet, daß für die Wirksamkeit eines Kupferoxydpräparates das Ausmaß der Oxydoberfläche maßgebend ist.

Bei Erhöhung der Verbrennungstemperatur ergeben sich allerdings Abweichungen von der Reihe 2^n. So gilt bei 500° C angenähert die Reihe $1{,}83^n$, bei 600° C: $1{,}55^n$, bei 700° C: $1{,}25^n$. Dies weist darauf hin, daß bei höheren Temperaturen Vorgänge ablaufen, die die Wirksamkeit des Präparates vermindern.

Als nächstes untersuchten wir, ob sich der Zusammenhang zwischen Oberfläche und Wirksamkeit auch bei anderen Oxyden anwenden läßt. Besonders interessierte uns das Verhalten von Mangandioxyd, das bei gegebener Temperatur eine höhere Sauerstofftension als Kupferoxyd aufweist und daher aktiver sein mußte. Auch hier fanden wir, daß *gefälltes* Mangandioxyd (Korngröße unter 1 μ) überaus wirksam ist: es oxydiert Methan schon bei 310° C quantitativ (Abb. 4, Ziffer 1). Nachteilig ist allerdings, daß Mangandioxyd bei 300° C schon langsam Sauerstoff abgibt und in das sauerstoffärmere Oxyd Mn_2O_3 übergeht. Wie Abb. 4 zeigt, ist dieser Übergang mit einer Verminderung der Aktivität verbunden.

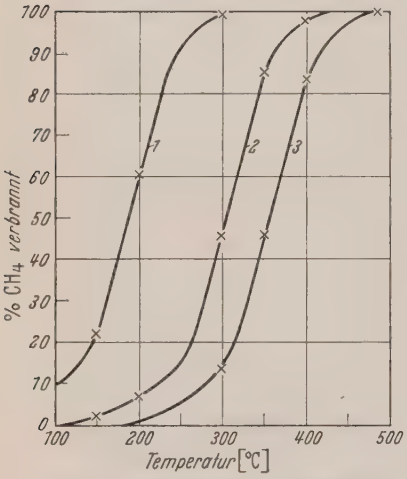

Abb. 4. Wirksamkeit von Manganoxydpräparaten. *1* gefälltes Mangandioxyd; *2* Mangandioxyd auf 400° C erhitzt (= Gemisch von MnO_2 und Mn_2O_3); *3* Mangandioxyd auf 500° C erhitzt (= Mn_2O_3)

In Abb. 4, Ziffer 2, ist die Verbrennungskurve eines MnO_2-Präparates dargestellt, das durch vorheriges Erhitzen auf 400° C teilweise in Mn_2O_3 übergeführt worden ist. Dieses Präparat oxydiert Methan erst bei 430° C. Abb. 4, Ziffer 3 zeigt die Verbrennungskurve eines Präparats, das vorher auf 500° C erhitzt worden ist und daher zur Gänze aus Mn_2O_3 besteht. Es oxydiert Methan bei 490° C quantitativ. Die Verwendung von MnO_2 bzw. Mn_2O_3 in gefällter Form bietet somit keine Vorteile gegenüber gefälltem Kupferoxyd.

Wir haben auch *gefälltes* Kobaltoxyd untersucht. Bei einer Schichtlänge von 15 cm waren für die quantitative Oxydation von Methan — je nach Herstellung des Präparats — 410—490° C erforderlich. Die Aktivität von Kobaltoxyd liegt somit etwa im gleichen Bereiche wie die von Kupferoxyd oder Mn_2O_3.

II. Einfluß von Fremdzusätzen auf die Wirksamkeit von Kupferoxyd

Es ist seit langem bekannt, daß Kupferoxyd durch Zugabe von Mangandioxyd und Silber außerordentlich aktiviert wird, während die einzelnen Komponenten, jede für sich allein, wesentlich weniger wirksam sind. Ein Beispiel hierfür ist Hopcalit, der zur Oxydation von Kohlenmonoxyd verwendet wird. Um diesen Effekt auch für die Elementaranalyse nutzbar zu machen, haben wir auf grobes Kupferoxyd Silber in

feiner Verteilung aufgebracht und die Wirksamkeit dieses Präparates bestimmt (Abb. 5, Ziffer 5). Es zeigt sich, daß dieses Präparat schon bei 530—540° C Methan quantitativ oxydiert, während grobes Kupferoxyd für sich allein 775° C erfordert. In anderen Versuchen haben wir auf grobes Kupferoxyd verschiedene Oxyde, wie Cr_2O_3 und Co_2O_3, aufgebracht; von der Verwendung von Mangandioxyd haben wir Abstand genommen, da es sich oberhalb 300° C merklich zersetzt. Auch in diesen Fällen zeigte sich eine außerordentliche Steigerung der Wirksamkeit (Abb. 5, Ziffer 3 und 4). Überzieht man hingegen das grobe Kupferoxyd mit einer Schicht von feinem Kupferoxyd (durch thermische Zersetzung von Kupfernitrat), so ergibt sich keine dauernde Verbesserung des Präparats (Abb. 5, Ziffer 2).

Der Verlauf der Verbrennungskurve in Abb. 5, Ziffer 2 erweckt den Anschein, als ob bei 500° C tatsächlich ein aktiveres Präparat vorliegen würde. Dieses geht aber schon bei der Aufnahme der Verbrennungskurve — unter dem Einfluß des Erhitzens — in ein weniger aktives Präparat über, das nur die Wirksamkeit von grobem Kupferoxyd besitzt.

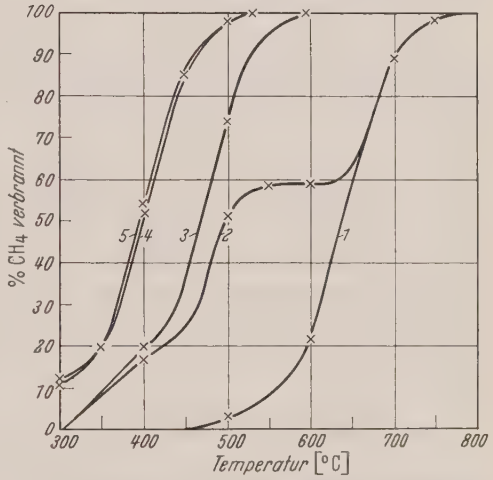

Abb. 5. Wirksamkeit von imprägnierten Kupferoxydpräparaten. *1* grobes Kupferoxyd (zum Vergleich); *2* grobes Kupferoxyd, aktiviert mit feinem Kupferoxyd; *3* grobes Kupferoxyd, aktiviert mit Chrom(III)-oxyd; *4* grobes Kupferoxyd, aktiviert mit Kobalt(III)-oxyd; *5* grobes Kupferoxyd, aktiviert mit Silber

Wie kann man die Wirkung der Fremdzusätze auf Kupferoxyd erklären? Wir fanden hierüber die ausgezeichnete Arbeit von R. Schenck[5], der in einem anderen Zusammenhang feststellte, daß ein Zusatz von Fremdoxyd zu Kupferoxyd dessen Sauerstoffpartialdruck entweder erhöhen oder erniedrigen kann. Eine Erhöhung tritt ein, wenn der Zusatz mit den niederen Wertigkeitsstufen von Kupferoxyd (d. i. Kupfer(I)-oxyd oder Kupfer) eine Verbindung oder einen Mischkristall bildet. Bei dieser Reaktion wird Sauerstoff in Freiheit gesetzt. Hingegen erfolgt eine Inaktivierung, wenn der Zusatz mit Kupfer(II)-oxyd reagiert.

$$\begin{array}{ccccc} CuO & \rightleftharpoons & Cu_2O & + & 0{,}5\ O_2 \\ + & & + & & \\ \text{Zusatz} & & \text{Zusatz} & & \\ \downarrow & & \downarrow & & \\ \text{Inaktivierung} & & \text{Aktivierung.} & & \end{array}$$

Die Aktivierungsreaktion läßt sich wie folgt formulieren:

$$4\,CuO + 2\,X_2O_3 \rightleftharpoons 2\,Cu_2O \cdot X_2O_3 + O_2$$
$$2\,CuO + 2\,Ag \rightleftharpoons 2\,CuAg + O_2\,.$$

Das System $CuO-Cr_2O_3$ wurde erstmals von L. WÖHLER[8] im Zusammenhang mit der Oxydation von Schwefeldioxyd untersucht. Bezüglich der Aktivierung durch Silber ist zu bemerken, daß in gleicher Weise auch Gold, Platin und Palladium wirksam sind (siehe auch N. G. SCHMAHL[8]); aus Gründen der Kostenersparnis wird man jedoch Silber vorziehen.

Neben der Legierungs- bzw. Verbindungsbildung, die durch Diffusionsvorgänge in den festen Phasen zustande kommt, dürften sicherlich auch Gitterstörungen und Fehlordnungszustände zur Erhöhung der Aktivität beitragen.

Faßt man die Ergebnisse bei Kupferoxyd zusammen, so kann man sagen, daß zwei Faktoren für die Erhöhung der Wirksamkeit maßgeblich sind: 1. die Größe der Oberfläche und 2. das Ausmaß der Mischoxyd- bzw. Legierungsbildung. Man kann nun beide Faktoren kombinieren und auf diese Weise Kupferoxydpräparate verschiedener Wirksamkeit herstellen. Bei gleicher Korngröße entscheidet das Ausmaß der Mischoxyd- und Legierungsbildung. Bei gleicher Imprägnierung entscheidet die Korngröße.

III. Auswertung der Ergebnisse für die N-Bestimmung

Für die N-Bestimmung bewähren sich vor allem Präparate aus zerkleinertem Kupferoxyd, die mit Silber oder Kobaltoxyd aktiviert sind. Zufolge der großen Wirksamkeit ist es möglich, die Spülgasgeschwindigkeit von bisher 0,5 ml auf 4 ml/min zu erhöhen. Unter diesen Bedingungen würde eine Mindesttemperatur von 540° C ausreichen. Es scheint uns aber vorteilhaft, etwa 100° C oberhalb der Mindesttemperatur zu arbeiten, um einen hinreichend großen Spielraum für eventuelle Schwankungen der Ofentemperatur und der Strömungsgeschwindigkeit zu haben.

Für die Bestimmung von N-Spuren (z. B. in Erdöl) bewährt sich vor allem gefälltes Kupferoxyd. Eine 5 cm lange Schicht bei 550° C genügt vollkommen, um die reichlichen Mengen Methan, die bei der Pyrolyse von Erdöl anfallen, mit Sicherheit zu oxydieren. Die Mindesttemperatur dieser Schicht beträgt 450° C.

IV. Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der Verbrennungskurven der Abb. 1, 2, 4 und 5 wird die übliche N-Apparatur benützt. Das zur Testung verwendete Methan wird, wie bereits früher[2] beschrieben, in einem Azotometer abgemessen und langsam in das Verbrennungsrohr geleitet. Als Spülgas dient Kohlendioxyd (4 ml/min). Die Temperatur des Langofens wird, wie in den Abbildungen angegeben, zwischen 300° und 900° C variiert.

Als Rohrfüllung für die Versuche der Abb. 1 u. 2 wurde käufliches Kupferoxyd zur Elementaranalyse) verwendet, das vorher auf verschiedene Korngrößen zer-

kleinert und bei 500° C oxydiert worden war. Bei den Versuchen der Abb. 1 betrug die Schichtlänge 15 cm, bei den Versuchen der Abb. 2 2,5 cm.

Darstellung von gefälltem Kupferoxyd. 54 g Kupfernitrat ($\cdot 5\,H_2O$) werden in 800 ml Wasser gelöst und zu gleichen Teilen auf 2 Bechergläser (1 l Inhalt) aufgeteilt. Der eine Teil wird mit etwa 55 ml konz. Ammoniak in Kupfertetramin übergeführt. Diese Lösung gibt man unter Rühren allmählich zur 1. Lösung, wobei Kupferhydroxyd ausfällt. Man kocht kurz auf und läßt den Niederschlag absitzen. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Niederschlag, nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser, auf eine große Sinternutsche (G 1) gebracht und trocken gesaugt. Sodann trägt man den Niederschlag in einer 2—3 mm hohen Schicht auf Cellophanpapier auf. Nach dem Trocknen zerkleinert man die Schicht auf Körner von 1—2 mm Durchmesser. Dieses Präparat wird in ein Supremaxrohr gebracht und zweckmäßig über Nacht im Kohlendioxydstrom auf 300° C erhitzt. Hierbei wird das noch vorhandene Nitrat zersetzt. Abschließend erhitzt man mehrmals kurz auf 500° C und läßt im Kohlendioxydstrom erkalten.

Darstellung von Kupferoxyd, das mit Silber bzw. Kobaltoxyd imprägniert ist. Man geht von grobem Kupferoxyd bzw. von einem zerkleinertem Präparat aus und oxydiert es bei 500° C. Etwa 20—25 g (ausreichend für eine Rohrfüllung von 15 cm Länge) werden mit einer Lösung von 1 g Silbernitrat bzw. 1 g Kobaltnitrat in 3 ml Wasser versetzt, gut verrührt und bei 120° C getrocknet. Dann bringt man das Präparat in ein leeres Verbrennungsrohr und erhitzt, am besten über Nacht, im Kohlendioxydstrom auf 300° C. Die letzten Spuren Nitrat entfernt man durch mehrmaliges kurzes Aufheizen auf 500° C und Abkühlenlassen im Kohlendioxydstrom.

Darstellung von Kupferoxyd, das mit Chrom(III)-oxyd imprägniert ist. 1 g Ammoniumchromat wird wie oben auf Kupferoxyd aufgebracht und bei 600° C zu Chrom(III)-oxyd zersetzt.

Rohrfüllung für die N-Bestimmung nach Pregl. Es werden Kupferoxydpräparate verschiedener Korngröße verwendet, die durch Zerkleinern von käuflichem grobem Kupferoxyd und Imprägnieren mit Silber oder Kobaltoxyd (vgl. oben) hergestellt werden. Die *permanente Rohrfüllung* besteht — vom Schnabelende aus — aus folgenden Schichten: Silberspirale (2 cm) — Kupfer der Korngröße 0,3—0,75 mm (5 cm) — aktiviertes Kupferoxyd der Korngröße 0,3—0,75 mm (13 cm) — Die permanente Rohrfüllung soll auf der Probeseite 3 cm aus dem Langofen herausragen.

Die temporäre Rohrfüllung besteht aus aktiviertem Kupferoxyd der Korngröße 0,09—0,15 mm (4 cm). Diese Schicht wird nach jeder Bestimmung erneuert. Das gebrauchte Kupferoxyd wird in ein Verbrennungsrohr gegeben und bei 500° C mit Sauerstoff regeneriert. Keineswegs aber darf man das gebrauchte Kupferoxyd, wie es bisher üblich war, im Nickeltiegel erhitzen, da dadurch die Wirksamkeit des Präparates vermindert wird. Die Temperatur des Langofens wird auf 650° C eingestellt, die des Wanderbrenners auf 700° C.

Rohrfüllung für die N-Bestimmung nach Unterzaucher. Vom Schnabelende aus werden folgende Schichten angeordnet: Silberspirale (2 cm) — Kupfer (Korngröße 0,3—0,75 mm; Schichtlänge 6 cm) — aktiviertes Kupferoxyd (Korngröße 0,3 bis 0,75 mm; Schichtlänge 18 cm). Die Kupferoxydschicht ragt auf der Probeseite etwa 2—3 cm aus dem Langbrenner heraus. Die Temperatur des Kupferofens beträgt 500° C, die des Langbrenners 650° C und die des Wanderbrenners 700° C.

Rohrfüllung für die Bestimmung von N-Spuren in Erdöl. Diese besteht — vom Schnabelende aus — aus folgenden Schichten: Silberspirale (2 cm) — Kupfer (Korngröße 0,3—0,75 mm; 6 cm) — gefälltes Kupferoxyd (5 cm) — aktiviertes Kupferoxyd (Korngröße 0,3—0,75 mm; 9 cm-Schicht).

Es wäre prinzipiell möglich, die ganze permanente Rohrfüllung aus gefälltem Kupferoxyd herzustellen. Dies ist jedoch nicht empfehlenswert, da der Beginn der Rohrfüllung — durch die aufeinanderfolgende Reduktion und Oxydation — thermisch sehr beansprucht wird und daher etwas sintert. Die Reduktion erfolgt durch die organische Substanz, die Oxydation durch den Sauerstoff, der dem Spülgas beigemischt ist (Methode von Unterzaucher). Wir haben daher für diese Zone aktiviertes Kupferoxyd vorgesehen.

Ofen für Kupfer: 500° C, Ofen für gefälltes Kupferoxyd: 550° C, Ofen für aktiviertes Kupferoxyd: 650° C.

Arbeitsweise. Die N-Bestimmung wird nach den Vorschriften, die wir bereits früher[1] mitgeteilt haben, durchgeführt. Die Vergasung der Probe wird nach der Preglschen Technik mit der von uns beschriebenen Automatik[1] vorgenommen. Die Beibehaltung der Preglschen Vergasungstechnik ist auch bei hochwirksamen Rohrfüllungen vorteilhaft, um mit Sicherheit Spitzengeschwindigkeiten in der Verbrennungszone — mit ihren nachteiligen Folgen — zu vermeiden.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß man die Wirksamkeit von Kupferoxyd durch zwei Maßnahmen außerordentlich steigern kann. Es sind dies: 1. Vergrößerung der Oberfläche (durch Verkleinerung der Korngröße) und 2. Imprägnieren mit gewissen Oxyden bzw. Edelmetallen. Besonders wirksam ist gefälltes Kupferoxyd, das in einer 2,5 cm langen Schicht Methan bereits bei 470° C quantitativ oxydiert. Um dieselbe Oxydationswirkung bei grobem Kupferoxyd zu erreichen, muß man eine 15 cm lange Schicht auf 775° C erhitzen. Durch Imprägnieren des groben Kupferoxyds mit Kobaltoxyd bzw. Silber läßt sich die Verbrennungstemperatur um 240° C senken. Auch mit Chrom(III)-oxyd erzielt man eine bedeutende Aktivitätssteigerung.

Es wird sodann gezeigt, wie diese hochwirksamen Präparate zweckmäßig für die N-Bestimmung eingesetzt werden können. Neben der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit (Verkürzung der Analysendauer) ist auch eine wesentliche Senkung der Temperatur der Rohrfüllung möglich. Die Temperatur der Rohrfüllung wurde so gewählt, daß man etwa 100° C oberhalb der Mindesttemperatur des Präparates arbeitet. Hierdurch besitzt man einen genügend großen Sicherheitsbereich. Die Arbeitstemperatur der bisherigen Rohrfüllung (grobes Kupferoxyd) liegt hingegen nur knapp oberhalb der Mindesttemperatur des Präparates.

Literatur

[1] Kainz, G., u. L. Hainberger S. I.: diese Z. **169**, 32 (1959). — [2] Kainz, G., u. H. Horwatitsch: diese Z. **175**, 166 (1960). — [3] Kainz, G., u. F. Kasler: diese Z. **168**, 425 (1959). — [4] Körbl, J.: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1705; vgl. diese Z. **157**, 34 (1957). — [5] Schenck, R., u. F. Kurzen: Z. anorg. allg. Chem. **235**, 97 (1938). — [6] Schmahl, N. G.: Z. anorg. allg. Chem. **266**, 1 (1951). — [7] Večeřa, M., u. L. Synek: Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3402 (1959). — [8] Wöhler, L., u. P. Wöhler: Z. physik. Chem. (A) **62**, 448 (1908).

Univ.-Dozent Dr. G. Kainz,
Analyt. Institut der Universität, Wien IX., Währingerstraße 38 (Österreich)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. R. Ellmer und H. Weil, *Anleitung zur Qualitativen Analyse*, 132 Seiten mit vielen Tabellen, 3. Band der berufskundlichen Reihe des Umschauverlages Frankfurt/Main, kartoniert DM 7,80.

In der von dem Umschau-Verlag herausgegebenen berufskundlichen Reihe erschien als 3. Band eine „Anleitung zur Qualitativen Analyse" von Ellmer-Weil. Das Buch ist mit der bewußt begrenzten Zielsetzung entstanden, dem Neuling das erste Eindringen in die qualitative anorganische Analyse zu erleichtern und ihn dann fortschreitend zu einem gewissen Abschluß zu führen. Die Verff. haben es verstanden, in wirklich klarer, verständlicher und korrekter Weise das Gebiet der einfachen qualitativen Analyse abzuhandeln. Zahlreiche praktische Hinweise im Text lassen erwarten, daß immer wiederkehrende Fehler des Anfängers vermieden werden können. Die Gliederung schließt sich an bewährte Vorbilder an, wobei die Trennungsgänge in durchaus origineller Form schematisch erläutert werden. Diese mehr bildhafte Darstellung wird dem Lernenden den Überblick über die Trennungsgänge sicherlich recht erleichtern. Ein Einblick in die Möglichkeiten der modernen qualitativen Analyse rundet das Bändchen ab. Die Anleitung kann über ihren gedachten Leserkreis der Lehrlinge und Praktikanten hinaus durchaus auch Fachschülern und Studierenden die ersten Schritte erleichtern und selbst dem Ausbilder manchen Nutzen bringen. Es sei noch besonders auf den vernünftigen Preis hingewiesen, zu dem der Verlag das Bändchen herausgebracht hat. W. Schneider

Untersuchungen über individuelle Fehlerquellen bei der Mikroanalyse stellte H. Gysel[1] im Zusammenhang mit früheren Arbeiten[2] an. Zum Beispiel können die Schätzungen der 3. Dezimale an der Mikrowaage bei verschiedenen Personen recht erheblich differieren. Die Schätzungsfehler ein und derselben Versuchsperson bleiben aber über Jahre konstant. Die Fehler sind auch an verschiedenen Waagen gleich. Zur Verbesserung werden Waagen mit kleinem Schätzungsbereich vorgeschlagen. Daneben können auch noch mehr oder weniger bewußte Schätzungsanomalien auftreten, etwa um ein leichteres Subtrahieren von Brutto- und Taragewicht zu ermöglichen.

[1] Chimia (Aarau) **13**, 253—257 (1959). Ciba AG, Basel (Schweiz). — [2] Gysel, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 266; **1956**, 577; vgl. diese Z. **149**, 199 (1956); **153**, 120 (1956). G. Denk

Die Spektralanalyse dünner Metallschichten untersuchen L. E. Berenštejn und V. G. Korickij[1]. Die Systeme Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Mn, Ni-Cr und Ni-Co werden in Form von 1—2 μ dicken, durch Aufdampfen erhaltenen Filmen der Funkenspektralanalyse unterworfen und die Spektren photographiert. Die quantitative Bestimmung geschieht mit Hilfe von Standardproben und Schwärzungskurven. Der Analysenfehler beträgt rund 2%.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1344—1345 (1959) [Russisch]. Moskauer Stahlinstitut. O. Gautsch

Gaschromatographie. J. Buzon, P. Chovin, L. Fanica, R. Ferrand, G. Guiochon, M. Huguet, J. Lebbe, J. Serpinet und J. Tranchant[1] unterbreiten Vorschläge für ein *System zur Benennung gaschromatographischer Größen.* Es werden dabei zunächst 3 Gruppen von Größen unterschieden: 1. Solche, die von der Probenaufgabe an gezählt werden, 2. solche, die von der Luftbande an zu rechnen sind, und 3. solche, die der Druckkorrektur nach James und Martin unterliegen. Danach wird weiter in folgende Gruppen eingeteilt: a) Retentionsgrößen (Entfernungen, Zeiten, Volumina), b) Reduzierte Retentionsgrößen, die von der Luftbande an gerechnet werden, c) „Begrenzte" oder „Grenz"-Retentionsgrößen (grandeurs de rétention limites), die als Meßwert gewonnen anschließend einer Korrektur (Druckabfall) bedürfen, d) Reduzierte „Grenz"-Retentionsgrößen. Ferner werden für alle in der Gaschromatographie vorkommenden Größen bestimmte Buchstaben vorgeschlagen: A Fläche einer Bande, d Entfernung in Richtung der Zeitachse, D Trägergasströmung, e Auslenkung der Registrierfeder senkrecht zur Zeitachse, f Partialdruck des Wassers bei einer bestimmten Temperatur, g Fugazität, h Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens, H Spitzenhöhe einer Bande, j Korrekturfaktor nach James und Martin, k Verteilungskoeffizient, L Säulenlänge, m Masse, p Druck, r Zahl der theoretischen Böden einer Kolonne, t Zeit, Θ Temperatur (° C), T Temperatur (° K), u lineare Geschwindigkeit, v und V Volumina, γ Aktivitätskoeffizient, w Bandenbreite, π Sättigungsdruck einer reinen Substanz, σ Empfindlichkeit. Ebenso ist eine Zusammenstellung von Indices aufgeführt.

[1] Bull. Soc. chim. France **1959**, 1137—1140. D. Jentzsch

Der Einfluß der Druckgradienten auf die Auflösung in der Gaschromatographie. G. H. Stewart, S. L. Seager und J. C. Giddings[1] geben eine neue Gleichung für das Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens (H), die die experimentellen Gegebenheiten in der Gaschromatographie, insbesondere den Druckgradienten längs der Säule berücksichtigt. Hiernach gilt

$$H_{\text{exp}} = L\left(\frac{\tau}{t}\right)^2 = \frac{\int dz \int H\left(\frac{p}{Po}\right)^2 dz}{\left[\int \frac{p}{Po}\, dz\right]^2}.$$

Ein Einsetzen in die bekannte Form für $H_{\text{theoret.}}$

$$H_{\text{theor}} = A + B/pv + Cv + Dpv \quad \text{ergibt:}$$

$$H_{\text{exp}} = A f_1(P) + \frac{B}{p_0 v_0} f_1(P) + C v_0 f_2(P) + D p_0 v_0 f_1(P)$$

worin für die Faktoren f_1 und f_2 gilt:

$$f_1(P) = \frac{9}{8}\,\frac{(P^4-1)(P^2-1)}{(P^3-1)^2}\,;\; f_2(P) = \frac{3}{2}\,\frac{(P^3-1)}{(P^2-1)}.$$

Es bedeuten: L Säulenlänge, t Retentionszeit, τ Standardabweichung von t oder $^1/_4$ Zonenbreite, p_i Einlaßdruck, p_0 Ausgangsdruck, $P = p_i/p_0$, $\int dz = L$.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1738 (1959). Univ. Salt Lake City, Utah (USA).
D. Jentzsch

T. Fukuda[1] untersucht den *Einfluß des Trägermaterials* (Celite-545, Celite-C 22, Isolite, Glas) *und der Konzentration der stationären Phase* (Paraffin, Polyäthylenglykol-400) *gaschromatographischer Säulen auf die relativen Retentionswerte.* Die Untersuchungen sind in einer Apparatur vorgenommen worden, die nur aus Glas-

teilen gefertigt ist. Bei unpolaren Verbindungen, wie z.B. *Kohlenwasserstoffen*, sind die relativen Retentionswerte unabhängig vom Trägermaterial, bei polaren Substanzen, wie z.B. *Wasser*, *Alkoholen*, *Aminen*, *Ketonen und Aldehyden*, lassen sich beträchtliche Unterschiede beim Wechsel des Trägermaterials und der Konzentration der stationären Phase messen.

[1] Jap. Analyst 8, 627—630 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Yokohama Nat. Univ. (Japan). D. Jentzsch

R. D. Condon[1] beschreibt die *Erweiterungen der gaschromatographischen Arbeitsweise* durch Anwendung hochwirksamer Golay-Capillarsäulen in Verbindung mit Ionisationsdetektoren. Prinzipschaltbilder zeigen den Aufbau der Apparaturen. Zahlreiche wiedergegebene Chromatogramme belegen die Vorteile, die in der Trennung von Substanzgemischen mit großem Siedebereich ausgenützt werden können.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1717—1722 (1959). Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn. (USA). D. Jentzsch

R. R. Arndt, W. J. Nel und V. Pretorius[1] beschreiben einen *Flammenionisationsdetektor für die Gaschromatographie* und teilen den Einfluß verschiedener Parameter auf die Empfindlichkeit mit. Das Potential liegt zwischen zwei Platinplatten (1 cm ⌀). Bei einer Entfernung zwischen den Platten von 6 mm, einem Abstand von 3 mm zwischen Elektroden und Düse und einer Wasserstoffströmung von 35 ml/min steigt die Empfindlichkeit mit wachsender angelegter Spannung. Dem linearen Bereich (50—100 V) folgt die Annäherung an die maximale Empfindlichkeit (150—175 V). Bei einer Spannung von 180 V bildet sich beim Variieren des Elektrodenabstandes ein Maximum aus, das bei etwa 5,5 mm liegt. Bei einer Entfernung von 2 mm zwischen dem Mittelpunkt der Platinplatten und der Düse ergibt sich ein Maximum der Empfindlichkeit, die sowohl bei größeren als auch kleineren Abständen schnell abnimmt. Eine Strömung von etwa 30 ml H_2/min erwies sich am günstigsten, wozu 75—85 ml/min Luft ausreichend waren.

[1] J. South African chem. Inst. **12**, 69—74 (1959). Univ. Pretoria (Südafrika). D. Jentzsch

Ein Glühentladungsdetektor für die Gaschromatographie. R. A. Basson, C. R. De Wet, W. Nel und V. Pretorius[1] beschreiben die Bedingungen, unter denen ein Glühentladungsdetektor für die Gaschromatographie mit maximaler Empfindlichkeit und Stabilität betrieben werden kann. Die hierfür wichtigsten Parameter sind die angelegte Spannung, das Elektrodenmaterial und die Art des Trägergases. Eine Skizze zeigt den prinzipiellen Aufbau des verwendeten Detektors. Spannungs-Strom-Diagramme lassen erkennen: a) den Einfluß der Elektrodenentfernung für Nickelelektroden bei einem Druck von 3 mm Hg für Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Argon; b) den Einfluß des absoluten Druckes in der Röhre (1—12 mm Hg) bei Nickelelektroden im Abstand von 1 cm für Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Argon. Ferner wird die Änderung der Potentialdifferenz zwischen Nickelelektroden (1 cm Abstand) als Funktion des Druckes (1—9 mm Hg) für Wasserstoff, Stickstoff sowie der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases Sauerstoff und Argon untersucht. Als Elektrodenmaterial wurde außer Nickel, Platin, Eisen, Aluminium und Kupfer zu den Messungen herangezogen. Die Auswertungen der umfangreichen Untersuchungen sind in Tabellen zusammengefaßt.

[1] J. South African chem. Inst. **12**, 62—68 (1959). Univ. Pretoria (Südafrika). D. Jentzsch

J. U. White, N. L. Alpert, W. M. Ward und W. S. Gallaway[1] beschreiben *eine Mikrogaszelle für die Infrarotspektroskopie*, die auf Grund ihres relativ geringen Volumens von 22 ml bei einer effektiven Schichtdicke von 1 m die *Untersuchung gaschromatographischer Fraktionen* erlaubt. Es wird ein Kondenser von 30% verwendet. Es werden Beispiele für die Anwendung dieser Zelle in Verbindung mit einem IR-Spektrometer der Fa. Beckman (IR-4, IR-5) und einem Gaschromatographen (GC-2) der gleichen Firma beschrieben. Danach gelang es *in 0,025 ml abs. Äthylalkohol* nach Durchlaufen einer Carbowax-1000-Säule (1,80 m lang, 65° C) *0,5% Benzol* und *0,1% Äthylformiat* nachzuweisen. *In 0,07 ml verunreinigtem Toluol* (Trennsäule 1,80 m lang, gefüllt mit Diäthylphthalat, 125° C, 50 ml/min Trägergas) konnten *0,04% Aceton, 0,26% gesätt. Kohlenwasserstoffe und 1,3% Benzol* erkannt werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1267—1270 (1959). The White Development Corp., Stamford, Conn. u. Beckman Instruments Inc., Fullerton, Calif. (USA). D. Jentzsch

Bestimmung der Oberfläche unter Verwendung eines Gaschromatographen. J. F. Roth und R. J. Ellwood[1] geben eine Notiz als Ergänzung zu einer Arbeit von Nelsen und Eggertsen[2] über die Bestimmung von Oberflächen (Kupferchromit, Aluminiumoxyd und Chrom) mit Hilfe eines Gaschromatographen. Es wird die gute Verwendbarkeit von Gasmischungen (Helium und Stickstoff) an Stelle der getrennten Gase mit einzelner Strömungsregelung beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1738—1739 (1959). General Aniline & Film Corp., Easton Pa. (USA). — [2] Nelsen, F. M., u. F. T. Eggertsen: Analyt. Chemistry. **30**, 1387 (1958). D. Jentzsch

C. J. Hardy[1] teilt eine Reihe aus gaschromatographischen Messungen berechneter *Aktivitätskoeffizienten in verschiedenen stationären Phasen* (*Dinonylphthalat, Silicon 702, Glycerin* und *Dibutylphthalat*) von *halogenierten Kohlenwasserstoffen*, von *Wasser, Alkoholen* und *Paraffinen* mit. Die erhaltenen Werte für die halogenierten Kohlenwasserstoffe werden mit denselben anderer Substanzen in polaren und nichtpolaren Lösungsmitteln verglichen. Die Beziehungen zwischen der Größe des Aktivitätskoeffizienten und der Wanderung durch die gaschromatographischen Säulen werden erörtert. Abschließend ist eine Zusammenstellung der Arbeitsweise zur Gewinnung von genauen Meßergebnissen für die Aktivitätskoeffizienten aus gaschromatographischen Daten gegeben. Die Apparatur und die allgemeine Arbeitsweise wurden bereits früher beschrieben[2]. Zur Berechnung wurden die korrigierten Retentionszeiten für Probenmengen von 1 μl oder weniger herangezogen. Das „korrigierte Retentionsvolumen" V_R^0, ergab sich aus der Retentionszeit und der korrigierten Strömungsgeschwindigkeit, die mit einem Seifenblasenmesser ermittelt worden war. Der Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung wurde nach 2 Formeln errechnet: $\gamma_p^0 = N_{1lq} \cdot RT/k \cdot p^0$ oder $\gamma_f^0 = N_{1lq} \cdot RT/k \cdot f^0$, wobei p^0 den Dampfdruck, f^0 die Fugazität des gelösten Stoffes bei der Temperatur T und N_{1lq} die Anzahl der Mole der flüssigen Phase je Volumeneinheit bei der Temperatur T darstellen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 490—498 (1959). Atomic Energy Res. Establ., Harwell, Berks., (England). — [2] Pollard, F. H., u. C. J. Hardy: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 135 (1957); vgl. diese Z. **159**, 47 (1957/58). V. P. C. Symposium, Butterworths, London, 1957, S. 115. D. Jentzsch

T. Fukuda und T. Omori[1] teilen die *gaschromatographisch gemessenen relativen Retentionswerte von 60 Substanzen* mit. Die Werte wurden auf Säulen gemessen, die mit Paraffin, Polyäthylenglykol-400 und Dinonylphthalat als stationäre Phase gefüllt waren. Die Ergebnisse wurden mit denen von A. T. James[2], von E. R.

Adlard[3a], von G. T. Pierotti[3a], sowie von J. H. Purnell[3b] und D. W. Grant und G. A. Vaugham[3c] verglichen. Es zeigte sich gute Übereinstimmung bis auf den Vergleich mit den Ergebnissen der beiden letzten Autoren.

[1] Jap. Analyst 8, 630—633 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Yokohama Nat. Univ. (Japan). — [2] Biochemic. J. 52, 242 (1952). — [3] Vapour Phase Chromatography, Edited by D. H. Desty, Butterworths Sci. Publ., London, 1957. a) S. 98; b) S. 58; c) S. 413. D. Jentzsch

G. W. Warren, J. F. Haskin, R. E. Kourey und V. A. Yarborough[1] beschreiben die *gaschromatographische Analyse der Reaktionsprodukte der Hydroformylation des Isobutens*. Tabellarisch sind 11 voneinander trennbare Alkohole und Aldehyde bzw. Gemische dieser Substanzen mit ihren Retentionszeiten und der minimal nachweisbaren Menge zusammengestellt. Zu den Untersuchungen wurde ein Fraktometer 154 (Fa. Perkin-Elmer u. Co) verwendet. Die Säule hatte bei einem Außendurchmesser von 6,5 mm eine Länge von 4 m; sie war mit Phenyl-1-naphthylamin auf Celite 545 (100—120 mesh, 30 Gew.-% stationäre Phase) gefüllt. Die Arbeitstemperatur betrug 100° C, die Strömungsgeschwindigkeit des Heliums 100 ml/min. Es wurden Probenmengen von 0,01—0,02 ml verwendet.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1624—1626 (1959). Union Carbide Corp., South Charleston, W. Va. (USA). D. Jentzsch

Aus dem Zusammenhang zwischen R_f-Wert und Verteilungskoeffizienten leiten A. Waksmundzki und E. Soczewiński[1] eine einfache Beziehung zur Bestimmung eines geeigneten Puffersystems für Gegenstromverteilungen ab. Trägt man den R_f-Wert einer Base oder Säure gegen das p_H der Pufferlösung auf, dann ergeben sich S-förmige Kurven, deren Form und Lage von der Verteilungszahl Kr der undissoziierten Säure oder Base, (r = Volumenverhältnis der mobilen zur stationären Phase) und der Dissoziationskonstanten der Säure oder Base abhängen. Aus den Kurven ergibt sich, daß im selben System eine 10fache Zu- oder Abnahme von r den p_H-Wert für gleiche R_f-Werte um eine Einheit verschiebt. Aus der Beziehung $K = R_f/[r\,(1 - R_f)]$ (K = Verteilungskoeffizient) läßt sich dann, da r bei in Wasser nur wenig löslichen organischen Lösungsmitteln ungefähr 2 ist, der optimale p_H-Wert zur Trennung von Gemischen durch Gegenstrom-Verteilung aus den R_f-Werten der einzelnen Substanzen bei verschiedenen p_H-Werten berechnen.

[1] Nature (London) **184**, Suppl. 13, 977—978 (1959). Acad. Med., Lublin, (Polen). H. Specker

Eine vergleichende Untersuchung über die Fällung der Sulfide mit *Schwefelwasserstoff, Ammoniumhydrogensulfid, Natriumhydrogensulfid* und *Triäthylaminhydrogensulfid* führen J. O. Page, A. R. Machel und J. W. Ramsey[1] durch. Mit H_2S erreicht man in 1 n salzsaurer Lösung eine vollständige Trennung der 2. und 3. analytischen Gruppe, lediglich Spuren Cadmium bleiben in Lösung. In verdünnten Lösungen ist die Mitfällung von Kobalt und Nickel belanglos, in 0,10—0,15 m Lösungen dagegen können 2—5 mg CoS oder NiS mitgefällt werden. Mit NaHS-Lösung geht Nickelsulfid vollständig kolloidal in Lösung. Ammoniumhydrogensulfid und Triäthylaminhydrogensulfid, welches hier zum ersten Mal verwendet wird, sind gleichgute Fällungsmittel; die Lösungen der Reagentien sind gegen Luftoxydation weitgehend beständig. — Zur *Darstellung von Triäthylaminhydrogensulfid* wird eine Lösung von Triäthylamin in Äther mit Wasser gerührt, durch welches H_2S geleitet wird. Durch Extraktion mit Äther wird dann der nicht umgesetzte Anteil der organischen Base entfernt.

[1] J. chem. Educat. **36**, 382—383 (1959). A. und M. College of Texas (USA). G. Denk

Einen neuen Chelatbildner für komplexometrische Titrationen, das *6-Methylderivat der 2-Aminomethylpyridin-N-N-diessigsäure* (PADA) beschreiben D. C. Priest, F. S. Sadek, J. F. Bunnett und C. N. Reilley[1]. Die Verbindung bildet mit Erdalkalien und Seltenen Erden keine stabilen Komplexe, wohl aber mit einer Anzahl von Schwermetallen, so daß sich diese neben den Erdalkalien bestimmen lassen. Im 6-Methyl-PADA kann die Methylgruppe durch H, SO_3^-, COO^-, CH_3 und $CH_2{-}N(CH_2COOH)_2$ ersetzt werden, wodurch Chelate mit ähnlichen Eigenschaften entstehen. Die Endpunktsanzeige erfolgt am besten potentiometrisch mit einem Kalomel-Glaselektrodenpaar. Cu, Co, Ni, Zn und Pb können bei p_H 9,5 in Ammoniakpuffer, Bi und $Hg(NO_3)_2$ bei p_H 1,5 in salpetersaurer Lösung titriert werden. — *Ausführung.* Die Probelösung mit einem Metallgehalt von etwa 10^{-3} m versetzt man mit 1 Tr. einer 10^{-3} m Quecksilber-6-Methyl-PADA-Lösung, die mit Natronlauge auf p_H 7 eingestellt worden ist, und mit so viel Pufferlösung, daß sie daran 10^{-2} m wird. Als Pufferlösungen werden Mischungen verwendet, die im Liter 1 Mol Ammoniak, Triäthanolamin oder Acetat und 1 Mol Salpetersäure enthalten. Zur Darstellung der 0,1 m Maßlösung werden 3,144 g des Dikaliumsalzes von 6-Methyl-PADA zu 100 ml in Wasser gelöst.

[1] Talanta (London) **2**, 275—277 (1959). Univ. Chapel Hill, N. C. (USA). G. Denk

Um in dem analytischen Reagens „Metaphosphorsäure", welches aus den Komponenten $Na_2O/H_2O/P_2O_5$ besteht, die freie Säure zu bestimmen, titrieren H. A. Flaschka und W. E. Wolfram[1] mit 0,1 n Natronlauge gegen eine Vergleichslösung unter Verwendung vom Bromkresolgrün als Indicator. Der Umschlag kann auf 1 Tr. genau festgestellt werden. Zur Bestimmung des Natriumphosphats wird ein anderer Teil der Lösung durch einen Ionenaustauscher (H-Form) gegeben und die frei gemachte Säure ebenso titriert. Aus der Differenz der beiden Titrationen läßt sich der Gehalt an $NaPO_3$ berechnen. — *Ausführung.* Man löst 4 g des Präparats in Wasser, füllt in einem 500 ml-Meßkolben zur Marke auf, versetzt 50 ml dieser Lösung mit 125 ml Wasser und 10 Tr. einer 0,04%igen wäßrigen Bromkresolgrünlösung und titriert mit 0,1 n Natronlauge gegen die Vergleichslösung (siehe unten). Für die Bestimmung von $NaPO_3$ gibt man 50 ml der Probelösung auf eine Austauschersäule mit Dowex 50 W-X 8 (20—50 mesh), die 30 cm lang ist und einen Durchmesser von 2 cm hat, und wäscht 4 mal mit je 25 ml Wasser. Die Lösung titriert man ebenfalls gegen Bromkresolgrün auf die Vergleichsfarbe. — Die Vergleichslösung wird dargestellt aus 5 ml 0,5 m KH_2PO_4-Lösung + 150 ml Wasser + 10 Tr. Bromkresolgrünlösung. Das Titrier- und das Vergleichsgefäß sollen gleichgroß sein und gleiche Form haben. — Nach etwa 100 Bestimmungen muß der Ionenaustauscher regeneriert werden. Dazu läßt man 50—100 ml 6 n Salzsäure hindurchfließen und wäscht anschließend mit Wasser neutral.

[1] Chemist-Analyst **48**, 65—66 (1959). Inst. Technol. Atlanta, Ga., und J. T. Baker Chem. Co., Phillipsburg, N. J. (USA). G. Denk

Indicatoren. *Über die Verwendung von Benzidin und seinen Derivaten in der analytischen Chemie* referiert S. J. Lyle[1] an Hand der 1946—1958 erschienenen Arbeiten. Außer dem Benzidin und seinen kern- bzw. N-substituierten Derivaten werden auch Diphenylamine besprochen, da diese leicht zu Benzidinabkömmlingen oxydiert werden. Die Zusammenstellung ist unterteilt in Fällungs- und Farbreaktionen, es werden Nachweisreaktionen, colorimetrische Bestimmungen und die Verwendung als *Redoxindicatoren* erwähnt. Die Verfahren sind hauptsächlich für die Analyse geringer Mengen (Mikrogramm) geeignet, also z. B. zur Bestimmung von *Nebenbestandteilen in Legierungen*, von *Metallen in organischen Produkten*, wie *Kohle, Kautschuk, biologischen Substanzen* usw.

[1] Talanta (London) **2**, 293—310 (1959). Univ. Durham (England). G. Denk

Das Verhalten der 4 Benzidinderivate 3-Methoxy-, 3-Äthoxy-, 3,3'-Dimethoxy- und 3,3'-Diäthoxybenzidin gegenüber Oxydationsmitteln wurde von D. I. Rees und W. I. Stephen[1] im Hinblick auf die *Verwendung dieser Stoffe als Redoxindicatoren* untersucht. Die monosubstituierten Derivate werden zu orangeroten, die disubstituierten zu kirschroten Verbindungen oxydiert, deren Stabilität mit der H^+-Ionenkonzentration zunimmt. Die Reduktion zum farblosen Amin verläuft langsam, wodurch die Verwendung dieser Benzidinderivate als Redoxindicatoren beeinträchtigt wird. Empfehlenswert ist es, den Indicator erst kurz vor dem Umschlag zuzugeben. Wenn auch keines dieser Substitutionsprodukte die guten Eigenschaften des Ferroins erreicht, so ist der Umschlag bei der Titration von Eisen(II) mit Cer(IV)-sulfat oder auch Dichromat in 0,5—4 n Schwefelsäure gegen 3,3'-Diäthoxybenzidin (0,5%ige Lösung in Eisessig) doch so gut, daß dieser Indicator eine gewisse Bedeutung erlangen könnte.

[1] Talanta (London) **2**, 361—366 (1959). Univ. Birmingham (England). G. Denk

Die Verwendung vor Benzanthron als Indicator für visuelle Säure-Base-Titrationen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln prüfen R. C. Paul, J. Singh und S. S. Sandhu[1]. Als Lösungsmittel werden *Phosphoroxychlorid, Arsentrichlorid, Thionylchlorid* und *Sulfurylchlorid* verwendet. In Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol ist der Umschlag des Indicators nicht reversibel, eine quantitative Bestimmung ist deshalb nicht möglich. Die Säuren und Basen, die abwechselnd als Titriermittel gebraucht oder vorgelegt werden, sind *Zinn(II)-chlorid, Titantetrachlorid, Chinolin, Pyridin, α-Picolin* und *Dimethylanilin*. Zur Ausführung wird die zu titrierende Substanz in 20 ml des Lösungsmittels gelöst, mit 5 mg Indicator versetzt und magnetisch gerührt. In den meisten Fällen fällt ein Niederschlag aus. Bei Anwendung von Arsentrichlorid als Lösungsmittel werden nur mit basischen Titranten gute Endpunkte erhalten. Die Titration von Titantetrachlorid mit Chinolin und Dimethylanilin ist in diesem Medium nicht möglich. Die Titration von Pyridin und Chinolin in Sulfurylchlorid mit Titantetrachlorid führt zu großen Fehlern. Man muß deshalb in diesem Lösungsmittel die Basen als Titranten benutzen. — Verff. können an Hand dieser Untersuchungen die bestehenden Ansichten über das Verhalten von polaren und unpolaren Lösungsmitteln bestätigen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1495—1498 (1959). Panjab Univ., Hoshiarpur (Indien).
Margot Zimmermann

Entsprechende Versuche stellen R. C. Paul, J. Singh und S. S. Sandhu[1] mit *Kristallviolett als Indicator in nichtwäßrigem Medium* an. In diesem Falle werden nur mit den *polaren Lösungsmitteln* $POCl_3$, $SOCl_2$ und $AsCl_3$ befriedigende Ergebnisse erhalten.

[1] J. Indian chem. Soc. **36**, 305—310 (1959). G. Denk

Eine aus Glas gebaute Apparatur, die es ermöglicht, 0,02% Sauerstoff in nur 10 ml einer Gasprobe mit guter Genauigkeit zu bestimmen, wird von J. Muzyczuk[1] beschrieben. Die 10 ml fassende Gaspipette ist durch Schliff mit dem Reaktionsgefäß verbunden, welches weißen Phosphor enthält. Beide Gefäße werden durch einen Wassermantel auf konstanter Temperatur gehalten. Die Apparatur endet in einer U-förmigen Capillare von höchstens 2 mm Durchmesser, deren äußerer Schenkel geeicht ist und als Mikrobürette dient. Aus diesem U-Rohr wird bei der Reaktion des Sauerstoffs mit dem Phosphor Wasser nachgesaugt, dessen Menge dem Sauerstoffgehalt proportional ist. Die Analyse kann in 8 min ausgeführt werden. Die Standardabweichung beträgt $\pm$ 0,02% des Sauerstoffgehaltes.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 365—373 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Mining Res., Mikołów (Polen). G. Denk

Eine stabilisierte Strahlenquelle für photoelektrische Analysen von Lösungen beschreibt G. I. Žuravlev[1]. Es wird eine Strahlenquelle verwendet[2], die zeitlich getrennt die Zersetzung der Substanz und ihre Anregung zum Spektrum ablaufen läßt. Die Zersetzung vollzieht sich zwischen 2 Elektroden mittels eines Kondensatorfunkengenerators, nachdem die Lösung aus einer Düse austritt. Die Analysenempfindlichkeit reicht von 10^{-2} bis 10^{-6} % für verschiedene Elemente und ist am höchsten bei Anwendung von Kupferelektroden. Das angeführte Verfahren sichert auch bei kleinen Expositionszeiten genügend hohe Reproduzibilität und ermöglicht eine kontinuierliche Registrierung der Spektren.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 965—969 (1959) [Russisch]. — [2] Erdey, L., E. Gegus u. E. Kocsis: Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 343 (1955). O. Gautsch

Ein galvanisches Element zum Nachweis kleiner Mengen gasförmiger, flüssiger oder fester Substanzen entwickelte A. Berton[1]. 1 Tr. Wasser wird in einer Drahtschlinge aufgehängt, ein 2. Drahtstück aus einem anderen Metall berührt ihn. Die Drähte dienen als Kathode und Anode, z.B. Pb-H_2O-Pt. Der galvanische Strom ist abhängig vom gelösten Stoff, der z.B. aus der Luft aufgenommen wird, die an dem Tropfen vorbei geblasen wird. So können dissoziierende Substanzen, wie *F_2, Cl_2, Br_2, J_2 und ihre Säuren, Stickoxyde, Salpetersäure, SO_2, SO_3, organische Säuren, NH_3* u. a. bestimmt werden. Auch nichtdissoziierende, aber *reduzierend wirkende Stoffe* beeinflussen den Vorgang und können dadurch ermittelt werden, z.B. *Alkohole, Aldehyde, Ester, Äther, Phenole, Naphthalin, Amine, Butan, Propan* usw. Die Methode, mit der noch 0,1—1 ppm erfaßt werden können, wird für die Bestimmung von *Verunreinigungen in der Luft* vorgeschlagen.

[1] Chim. analytique **41**, 351—358 (1959). G. Denk

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Eine Identifizierung organischer Verbindungen ist nach J. Franc und Z. Stránský[1] mit Hilfe der *chromatographischen Spektren* möglich. — *Prinzip.* Der zu untersuchende Stoff wird unter Standardbedingungen mit 12 ausgewählten Fließmitteln chromatographiert und in einem Diagramm werden die Verbindungslinien der erhaltenen R_f-Werte immer in der gleichen Reihenfolge der Lösungsmittelsysteme aufgetragen. Auf diese Weise resultiert für jede Verbindung eine charakteristische Kurve, das „chromatographische Spektrum". Durch Vergleich mit analog aufgenommenen Eichspektren bekannter Substanzen ist in vielen Fällen eine Identifizierung oder Zuordnung zu einer bekannten Verbindungsklasse möglich. Die Identifizierung wird durch die Sichtbarmachung mit ausgesuchten Nachweisreagentien in geeigneter Weise ergänzt. Eine Reihe charakteristischer Beziehungen zwischen der Form des „chromatographischen Spektrums" und der Konstitution der identifizierten Substanz werden von den Verff. festgestellt. Von etwa 50 *aromatischen Verbindungen* werden die Spektren angegeben.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3611—3623 (1959). Forschungsinst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). H. Garschagen

Über Versuche zur Identifizierung und Bestimmung einiger aliphatischer Alkohole mit Hilfe von Chemiluminescenz-Indicatoren berichten E. Michalski und M. Turowska[1] im Anschluß an frühere Untersuchungen[2], die gezeigt haben,

daß der p_H-Wert, bei dem die Chemiluminescenz des benutzten Indicators deutlich auftritt, von der Natur des betreffenden Alkohols abhängt. Als Indicatoren dienen Diacridinderivate, nämlich das Methylderivat (Lucigenin) und das Äthylderivat. Nach den neuen Versuchen ist die Identifizierung der reinen Alkohole *(Methanol, Äthanol, Propanole, tert.-Butanol)* auf diese Weise bequem möglich (p_H-Differenz zwischen Methanol und Äthanol 0,2 p_H, zwischen Äthanol und den Propanolen sowie zwischen den Propanolen und tert.-Butanol 0,1 p_H). Die Identifizierung der beiden isomeren Propanole nebeneinander und die des n-Butanols gelingt nicht. Für einen bestimmten Alkohol besteht eine geradlinige Abhängigkeit zwischen dem p_H-Wert, bei dem die Chemiluminescenzerscheinung des benutzten Indicators auftritt, und der Menge des untersuchten Alkohols; das erlaubt eine einfache *Wassergehaltsbestimmung in reinem Methanol bzw. Äthanol.* Da in einem *Gemisch von Methanol und Äthanol* die p_H-Werte, bei denen die Chemiluminescenz des Indicators auftritt, den Prozentgehalten beider Alkohole gerade proportional sind, kann die Zusammensetzung des zu untersuchenden Gemisches durch p_H-Messung einfach und rasch erfolgen. — Zur Bestimmung der für die Entstehung bzw. Erlöschung der Chemiluminiscenz maßgebenden p_H-Werte werden Phosphatpufferlösungen benutzt. Man gibt zu 10 ml Na_2HPO_4-Lösung genau 5 ml der 0,04%igen wäßrigen Lösung des Indicators, versetzt mit 5 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd (vorher gegen Bromthymolblau sorgfältig neutralisiert), fügt 10 ml der Standardlösung bzw. der Probe des zu untersuchenden Alkohols hinzu und füllt schließlich mit so viel KH_2PO_4-Lösung auf, bis die Luminescenz der gesamten Flüssigkeit erlischt bzw. auftritt; die letztgenannte Operation ist im Dunkel vorzunehmen. Der p_H-Wert des Systems kann dann entweder aus den tabellierten Angaben für die betreffenden Mengen der benutzten Phosphatlösungen oder durch direkte Messung der Flüssigkeit von der gefundenen Zusammensetzung (ohne Alkoholzugabe) mittels eines p_H-Meters ermittelt werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 651—652 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Łodz (Polen). — [2] Michalski, E., u. M. Turowska: Chem. analit. (Warszawa) **3**, 599 (1958); vgl. diese Z. **172**, 209 (1960). M. Hřivnáč

Die bromometrische Bestimmung von Acrolein im wäßrigen Medium[1] gibt nach Untersuchungen von J. Młodecka[2] reproduzierbare Ergebnisse nur dann, wenn die zu untersuchende Acroleinprobe als Titrieragens benutzt wird, mit dem eine bekannte Menge der 0,1 n Bromid-Bromat-Maßlösung titriert wird. Das Verfahren läßt sich unter visueller Verfolgung oder mit Hilfe der Dead-stop-Technik ausführen. Die Analysenfehler betragen etwa 1,5%. Acetaldehyd beeinträchtigt die Bestimmung nicht. — *Arbeitsweise.* Man löst 0,25—0,50 g Acrolein in Wasser, verdünnt in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke und füllt die Lösung in eine Bürette ein. In einem Titrierkolben versetzt man 10—20 ml 0,1 n Bromid-Bromat-Maßlösung mit 10 ml 30%iger Schwefelsäure, verschließt den Kolben sofort mit einem Stopfen, durch den das Bürettenende und die Capillare zur Zuführung des Indicators (Methylorange) eingeführt werden und beginnt sofort unter stetem magnetischem Rühren mit dem Titrieren. Das Titrationsende wird (ohne Indicator) an dem Verschwinden der Bromfarbe erkannt, oder besser daran, daß einige Tropfen Methylorangelösung die farblos gewordene Lösung dauernd rosa färben. Um den durch den wiederholten Indicatorzusatz verursachten Fehler zu vermeiden, führt man zunächst eine orientierende Titration aus oder man verzichtet auf das visuelle Verfahren und titriert nach der Dead-stop-Methode unter Verwendung zweier Platinelektroden. Der Wirkungswert der benutzten Bromid-Bromat-Maßlösung muß immer gegen reines Acrolein festgestellt werden, da der auf übliche Art jodometrisch ermittelte Titer etwas zu niedrige Resultate ergibt. Wegen der

Unbeständigkeit der wäßrigen Acroleinlösungen soll die titrimetrische Bestimmung unmittelbar nach dem Verdünnen der zu untersuchenden Acroleinprobe erfolgen.

[1] Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Berlin 1953; Bd. III, S. 74. — [2] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 53—58 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. Chem., Warszawa (Polen). M. Hřivnáč

Ein Verfahren zur Bestimmung organischer Peroxyde wird von O. S. Privett und E. C. Nickell[1] im Rahmen einer Untersuchung der Struktur der isomeren Hydroperoxyde im *autoxydierten Methyloleat* empfohlen. Das Verfahren besteht in der katalytischen Reduktion der Hydroperoxyde zu den korrespondierenden Hydroxylderivaten mit dem Katalysator von H. Lindlar[2]. Die Resultate stimmen gut überein mit den mit Hilfe von Zinn(II)-chlorid erhaltenen Peroxydzahlen. Es wird in essigsaurer Lösung gearbeitet. (Nähere Angaben fehlen).

[1] Fette u. Seifen **61**, 842—845 (1959). Univ. Austin, Minnesota (USA). — [2] Helv. chim. Acta **35**, 446 (1952). A. Kurtenacker

Die potentiometrische und heterometrische Titration von Thioacetamid mit Silbernitrat wird von E. Bovalini und M. Piazzi[1] untersucht. *Potentiometrische Bestimmung.* In ein Titriergefäß (Glaselektrode und Ag/AgS-Elektrode und zur Ablesung ein elektronisches Potentiometer) kommen 30 ml 0,1—0,001 m Silbernitratlösung. Die Titrationen werden bei 18° C mit Thioacetamidlösungen analoger Konzentration unter magnetischem Rühren durchgeführt. Die Silbernitratlösungen können ammoniakalisch sein (p_H 8,5—9,0; höhere Werte bis p_H 11 stören nicht). — Die Thioacetamid-Standardlösung in dunklem Glasbehälter ist noch nach 15 Tagen unverändert. Eine 0,1 m Thioacetamidlösung zeigt einen p_H-Wert von etwa 6,85. Die erhaltenen Einzelwerte stimmen bei 0,1 m Lösungen auf 0,5, bei 0,01 m auf 1,2—1,3 und bei 0,001 m auf etwa 3% überein. Die graphisch-rechnerische Auswertung erfolgt in üblicher Weise. Die Methode ist auch für Mikrobestimmungen anwendbar. Die Titration von Thioacetamid mit Silbernitratlösung liefert wenig genaue Ergebnisse. — *Heterometrische Bestimmung.* Silber läßt sich mit Thioacetamid heterometrisch titrieren. Die Bestimmung erfolgt mit dem Heterometer[2] nach M. Bobtelsky[3]. Man titriert z. B. 10 ml 0,001 m Silbernitratlösung mit 0,001 m Thioacetamidlösung. In dieser Größenanordnung beträgt die Genauigkeit der Bestimmung etwa 0,8—1%.

[1] Ann. Chimica **49**, 1067—1074 (1959). Accad. Navale, Livorno u. Univ. Siena (Italien). — [2] Bovalini, E., u. M. Piazzi: Ann. Chimica **48**, 234 (1958). — [3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 172 (1955); vgl. diese Z. **150**, 356 (1956). H. Freytag

Acetylaceton kann nach R. J. Starkey[1] *spektralphotometrisch mit Kupfer(II)-acetat* bestimmt werden. Grundlage des Verfahrens ist die gute Extrahierbarkeit des blauen Kupferacetylacetonates mit Chloroform. Andere gefärbte extrahierbare Produkte werden vorher mit Tetrachlorkohlenstoff, in dem Kupferacetylacetonat nur schwer löslich ist, entfernt. — Zur *Durchführung* der Bestimmung gibt man 25 ml Kupferacetatlösung (50 g Kupferacetat-Monohydrat/l) und 25 ml Natriumacetatpuffer (200 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$/l) in eine 250 ml-Stöpselflasche und fügt 0,5—1,2 g (entsprechend etwa 300—500 mg Acetylaceton) der Probe hinzu. Man schüttelt 5 min und überführt das Reaktionsprodukt quantitativ in einen 250 ml-Schütteltrichter. Zur Entfernung störender, extrahierbarer Verbindungen wird 2mal mit 20 ml Tetrachlorkohlenstoff, das mit Kupferacetylacetonat gesättigt ist, extrahiert. Dann schüttelt man 4mal mit je 20 ml Chloroform aus und füllt die vereinigten Chloroformextrakte auf 100 ml auf. Die Extinktion wird bei 650 nm

gegen reines Chloroform in 1 cm-Küvetten gemessen und der Wert einer ebenso aufgestellten Eichkurve entnommen. Isopropenylacetat (bis 50%), Essigsäure und Essigsäureanhydrid (bis 20%), Aceton und Acetonylaceton (bis 50%), Benzol, Toluol, Diacetyl und Teerprodukte (bis 10%) stören die Bestimmung nicht.

[1] Analyst **84**, 517—519 (1959). Courtaulds Ltd., Coventry (England).

H. Specker

Zur amperometrischen Bestimmung von Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure empfehlen E. Michalski und K. Czarnecki[1] die Anwendung von Cer(IV)-perchlorat als Oxydationsmittel an Stelle des sonst gebräuchlichen Cer(IV)-sulfats oder -nitrats. Die Oxydationen mit $Ce(ClO_4)_4$ (Normalpotential etwa 1,7 V) verlaufen schon bei mäßig erhöhter Temperatur rasch und führen zu CO_2 und HCOOH als gut definierten Endprodukten. Die amperometrische Bestimmung kann ohne Anlegen äußerer Spannung durchgeführt werden. Als Anode dient die gesätt. Kalomelelektrode, als Kathode ein Platindraht (⌀ 0,5 mm, Länge 8 mm), der in die zu titrierende 0,1 n Lösung von $Ce(ClO_4)_4$ eingetaucht ist. Die beiden Elektroden sind über ein Galvanometer mit der Empfindlichkeit 10^{-7} Amp./Teilstrich der Skala kurzgeschlossen; das Potentialgefälle zwischen den beiden Elektroden beträgt etwa 1,3 V; der Äquivalenzpunkt wird auf die übliche Art graphisch ermittelt. — *Ausführung.* Die 0,1 n $Ci(ClO_4)_4$-Maßlösung wird nach G. F. Smith und C. A. Getz[2] hergestellt. Die Titerstellung erfolgt potentiometrisch mit Natriumoxalat. — *a) Bestimmung der Oxalsäure.* Die Oxydation mit $Ce(ClO_4)_4$ verläuft bei etwa 60°C praktisch augenblicklich zu CO_2 als Endprodukt. Zur Bestimmung wird in einen Becher eine bekannte Menge 0,1 n $Ce(ClO_4)_4$-Maßlösung in 1 n $HClO_4$mit weiterer 1 n $HClO_4$-Lösung bis zu einem Volumen von 50 ml verdünnt. Man erwärmt die Flüssigkeit auf 60°C, schaltet die Elektroden ein und titriert unter mechanischem Rühren mit der zu untersuchenden Lösung von Natriumoxalat in 1 n $HClO_4$. Die Lösung wird zunächst ohne Stromintensitätsmessung in größeren Portionen zugegeben; nach Entfärbung der Cer(IV)-lösung titriert man tropfenweise unter Messung der Stromintensität zu Ende und wertet graphisch aus. — *b) Bestimmung der Weinsäure.* Da die Oxydation dieser Säure mittels $Ce(ClO_4)_4$ (CO_2 und HCOOH als Endprodukte) weniger rasch verläuft, verfährt man so, daß man der bekannten zu untersuchenden Menge der Weinsäurelösung in 1 n $HClO_4$ den doppelten Überschuß an $Ce(ClO_4)_4$-Maßlösung zusetzt und nach 10 min den unverbrauchten Cer(IV)-rest mit Natriumoxalatlösung wie beschrieben zurücktitriert. — *c) Bei der Bestimmung der Citronensäure,* deren Oxydation noch langsamer verläuft, erfolgt die Rücktitration mit Oxalatlösung erst nach 30 min langem Stehen. Im übrigen verfährt man wie bei der Weinsäurebestimmung. — Mit Hilfe der amperometrischen Titrationsmethode können 60—160 mg Na-Oxalat, 60—90 mg Weinsäure oder 8—34 mg Citronensäure/50 ml mit einem durchschnittlichen relat. Fehler von etwa ± 0,3% einfach und rasch bestimmt werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 83—88 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Łodz (Polen). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 339 (1940); vgl. diese Z. **122**, 429 (1941).

M. Hřivnáč

Die chromatographische Analyse von Adipin-, Glutar-, und Bernsteinsäure-Gemischen führt A. I. Smith[1] an Kieselsäuresäulen nach zwei verschiedenen Methoden (Entwicklung auf der Säule und mechanische Trennung der Zonen oder fraktionierte Eluierung) aus. Die Genauigkeit beträgt ± 1%. Salpetersäure und Kupfer (Komplexbildung mit der Bernsteinsäure) stören die Bestimmung. Erstere wird durch Eindampfen der Lösung zur Trockene und 1—2 Std Erhitzen auf dem Dampfbad entfernt, Kupfer durch Zugabe eines Überschusses an Oxalsäure gebunden. — *Arbeitsweise.* Die Säule (19×200 mm) wird am besten trocken

beschickt. Man mischt 15 g Kieselsäure (Mallinckrodt, 100 mesh) mit 7 ml Wasser und 1 ml 1%iger wäßriger Indicatorlösung (meist m-Kresolrot) und packt die Säule unter vermindertem Druck (20—30 mm) bis zu einer Höhe von 125 mm. Die zu untersuchende Lösung wird eingedampft gegebenenfalls zur Entfernung von Salpetersäure auf dem Dampfbad erhitzt, der Rückstand in 0,5 ml Wasser aufgenommen und bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Dann mischt man 1 g Kieselsäure mit dieser Probe, schlämmt das Gemisch in 10 ml Chloroform auf und bringt es auf die Säule auf. Die Entwicklung kann auf zwei Arten vorgenommen werden. 1. 35 ml einer 10%igen Lösung von 1-Butanol in Chloroform werden durch die Säule gesaugt (2—3 ml/min). Nach Durchgang der Flüssigkeit saugt man noch 1 min ab und stößt die Säule aus der Glashülle aus. Die Zonen sind durch den Indicator gut gekennzeichnet. Man schneidet sie auseinander, breitet sie zum Trocknen auf Papier aus, füllt das Material gesondert in Chromatographie-Röhrchen ein, und eluiert die Säuren mit je 30 ml Wasser bei 20—30 mm Unterdruck. Man titriert sie mit 0,015—0,03 n Natronlauge mit einem Beckman p_H-Meter H2. Die Acidität der Reagentien wird in einer Blindprobe ermittelt. 2. Man eluiert fraktioniert mit 65 ml einer 10%igen Lösung von 1-Butanol in Chloroform, 45 ml einer 20%igen Butanollösung in Chloroform und 25 ml 1-Butanol. Zunächst erscheint die Adipin-, dann die Glutar-, dann die Bernsteinsäure. Der Ablauf der Elution ist mit Hilfe des Indicators gut zu verfolgen. Die einzelnen Säuren werden mit alkohol. Natronlauge bis zum Umschlag des Indicators titriert. Der Adipinsäure-Fraktion müssen 20 Tr. einer 0,1%igen alkohol. m-Kresolrot-Lösung zugesetzt werden. Die Elutionsmethode hat den Nachteil, daß der Durchfluß trotz 20—30 mm Unterdruck und 0,21—0,28 at Luftdruck auf der Säule sehr gering ist (1 Tr./sec). Bei Anwesenheit von Kupfer nimmt man die eingedampften Proben nicht in Wasser, sondern in 0,5 ml einer Oxalsäurelösung (12 mg/ml) auf. Der Überschuß an Oxalsäure erscheint in der Säule hinter der Bernsteinsäure und kann mechanisch abgetrennt werden. Arbeitet man nach der Elutionsmethode, so ersetzt man die 25 ml 1-Butanol (siehe oben) durch 35 ml einer 60%igen Lösung von Butanol in Chloroform. Die Oxalsäure wird dann nicht mit ausgewaschen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1621—1624 (1959). Chemstrand Corp., Decatur, Ala. (USA). URSULA BAUMANN

Zur colorimetrischen Bestimmung von Lanthionin empfehlen M. X. SULLIVAN und C. F. MIJAL[1] folgende verbesserte *Arbeitsweise:* In einem Prüfröhrchen (20×150 mm) gibt man unter vorsichtigem Schütteln zu 5 ml Probelösung (0,05 bis 0,5 mg Lanthionin in 0,1 n Salzsäure) 1 ml 5%ige Natriumcyanidlösung sowie 1 ml Bromcyanlösung (gesätt. Bromwasser wird durch tropfenweise Zugabe von 5%iger Natriumcyanidlösung entfärbt). Das verschlossene Glas wird 5 min in einem 70°C heißem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen in kaltem Wasser versetzt man mit 1 ml einer frisch hergestellten 0,5%igen wäßrigen Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonatlösung, schüttelt 40 sec und gibt 5 ml Natriumsulfitlösung (10%ig in 0,5 n Natronlauge) hinzu. Nach dichtem Verschließen erwärmt man nochmals 15 min im Wasserbad auf 70°C, kühlt ab und gibt 1 ml frisch bereitete Natriumdithionitlösung ($Na_2S_2O_4$, 2%ig in 0,5 n Natronlauge) hinzu. Die rote Farblösung wird unter Verwendung eines Grünfilters photometriert. Da die Farbe schnell verblaßt, müssen möglichst gleichbleibende Meßbedingungen eingehalten werden. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer analog aufgestellten Eichkurve. — Die Methode eignet sich zur *Lanthioninbestimmung in Wolle*; eine genaue Analysenvorschrift dafür wird in der Originalarbeit angegeben.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **48**, 324—326 (1959). Georgetown Univ., Washington, D. C. (USA). H. GARSCHAGEN

Eine jodometrische Methode zur Bestimmung von Weinsäure neben Citronensäure gründen E. Schulek und L. Maros[1] auf die Bestimmung der bei der Oxydation von Weinsäure mit Perjodsäure gebildeten Glyoxylsäure, die in 2%iger Phosphorsäurelösung von dem Perjodsäureüberschuß nicht weiter oxydiert wird. Die jodometrische Bestimmung des Perjodatüberschusses erfolgt nach dem früher mitgeteilten Verfahren[2]. — *Ausführung.* 10 ml der zu untersuchenden Lösung, die 35—40 mg Weinsäure enthalten, werden im Jodzahlkolben mit 2 ml 20%iger Phosphorsäure, 10 ml Alkohol und 5 ml 0,1 m Perjodsäurelösung versetzt. Nach 30 min wird soviel 1,5 m Natriumsulfitlösung zugesetzt, daß das anfänglich freigesetzte Jod verschwindet und noch 0,5 ml Sulfitlösung im Überschuß vorhanden sind. Die Lösung wird mit Natronlauge gegen Methylrot neutralisiert und 1 Tr 10%iger Essigsäure angesäuert. Zum Schutz gegen den Luftsauerstoff wird die Lösung mit 5 ml Pentan überschichtet und nach 30 min wird das überschüssige Sulfit in Gegenwart von Stärke zunächst mit 5%iger, dann mit 0,1 n Jodlösung oxydiert. Nach Zugabe von 3 ml 20%iger Natronlauge und 0,2—0,3 g Kaliumcyanid läßt man 3—4 min stehen, säuert mit Salzsäure schwach an und titriert. Das Verfahren liefert auch in Gegenwart von viel Citronensäure zuverlässige Ergebnisse.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 363—365 (1959) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Budapest (Ungarn). — [2] Schulek, E., u. L. Maros: Acta chim. Acad. Sci. hung. **17**, 369 (1958); vgl. diese Z. **169**, 382 (1959). J. Plank

Zur Bestimmung von Mikrogrammengen reduzierender Zucker hat W. Kiełczewski[1] ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem die zu untersuchende Zuckerlösung mit überschüssiger modifizierter Fehlingscher Lösung erhitzt, das entstandene Kupfer(I)-oxyd filtriert, gewaschen und dann in Salpetersäure gelöst wird. Die Lösung wird auf ein mit Uranylcyanoferrat(II) imprägniertes Papier aufgebracht, die Größe des erhaltenen Flecks von Kupferhexacyanoferrat(II) wird ausgemessen. Sie ist der Zuckermenge proportional. $^1/_{40000}$ Mol Zucker in 100 ml Lösung, entsprechend 0,45 μg Zucker in der auf das Papier aufgebrachten Lösungsmenge kann noch auf 2—4% genau erfaßt werden. Nicht reduzierend wirkende Disaccharide (Saccharose) stören nicht. Bei reduzierend wirkenden Disacchariden (Maltose) ergeben sich nach der Hydrolyse größere Flecken als vor der Hydrolyse. Dies ermöglicht Disaccharide von Monosacchariden zu unterscheiden. — *Ausführung.* Man versetzt 1 ml der zu untersuchenden Zuckerlösung mit 1 ml der modifizierten Fehlingschen Lösung (2 Vol.-T. einer Lösung von 34,6 g Natrium-Kaliumtartrat und 10 g Natriumcarbonat in 100 ml Wasser, vermischt mit 1 Vol.-T. einer Lösung von 6,8 g Kupfersulfat in 100 ml Wasser), verdünnt mit Wasser und erhitzt zum Kochen. Man hält 3 min bei Siedetemperatur und läßt auf Raumtemperatur auskühlen. Das ausgefällte Kupfer(I)-oxyd zentrifugiert man ab (3600—4000 U/min) und entfernt den Überschuß an Fehlingscher Lösung durch Dekantieren. Hierauf wäscht man den Niederschlag mit 5 ml dest. Wasser und zentrifugiert erneut ab. Das Waschen wiederholt man 3mal, worauf das Kupfer(I)-oxyd bei 105° C getrocknet wird. Nach dem Auskühlen auf Raumtemperatur löst man in 1 Tr. 1 : 3 verdünnter Salpetersäure. Die Kupfernitratlösung verdünnt man auf 0,25 ml mit dest. Wasser. Anschließend bringt man nach dem Verfahren von A. Lewandowski und W. Kiełczewski[2] von dieser Lösung 2,39 μl mittels Mikropipette auf Papierstreifen, die mit Uranylcyanoferrat(II) imprägniert sind. Der entstandene Fleck von Kupferhexacyanoferrat(II) wird ausgemessen. Zur Hydrolyse der Disaccharide fügt man diesen Lösungen je nach Zuckergehalt 1—4 Tr. etwa 1 n Salzsäure zu, verdünnt mit Wasser und erhitzt 30 min zum Sieden. Nach Abkühlen auf

Raumtemperatur gibt man die gleiche Menge 1 m Natriumcarbonatlösung hinzu, dann Fehlingsche Lösung und verfährt wie schon mitgeteilt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 151—155 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Poznań (Polen). — [2] Roczn. Chem. **30**, 275 (1956). H. Freytag

Die papierchromatographische Trennung der Phenylosazone der Zucker über ihre Boratkomplexe beschreibt B. Arreguín[1]. Das Papier (Schl. & Sch. 2040) wird mit 0,1 m Kaliumtetraboratlösung (p_H 9,3) imprägniert und bei 60° C getrocknet. Die Osazone werden auf 17 cm breite und 45 cm lange Streifen aufgetragen. Als Fließmittel bewährten sich folgende Mischungen: A. 75%iges Dioxan-Hexan-Wasser (60 : 60 : 30). B. 75%iges Dioxan-Hexan-Wasser-Benzol (55 : 50 : 25 : 20), C. 75%iges Dioxan-Wasser-1,2-Dichloräthan (54 : 40 : 6). Die organische Phase (bei A und B die obere, bei C die untere Schicht) wird als Fließmittel verwendet, während die andere als stationäre Phase im Chromatographiegefäß verbleibt. Um gute Trennungen zu erhalten, muß man das Fließmittel überwandern lassen. Die Methode erlaubt 15—25 μg verschiedener Phenylosazone nachzuweisen. Die gelben oder schwach orange gefärbten Flecken lassen sich gut durch ein blaues oder blauviolettes Filter erkennen. Die R_f-Werte der einzelnen Osazone für die verschiedenen Fließmittel sind im Original angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1371—1372 (1959). Univ. Mexico. L. Acker

Die Bestimmung von α- und β-Naphthol nebeneinander führen Y. Nagase, S. Baba und M. Suzuki[1] an Hand der Infrarotspektren durch. β-Naphthol kann in CS_2-Lösung und mit der KBr-Technik bestimmt werden. Bei α-Naphthol wird nur die KBr-Technik angewendet, da die Löslichkeit in CS_2 zu gering ist. Bei der Bestimmung in Lösung werden für β-Naphthol die Schlüsselbanden bei 1083 cm^{-1} und 744 cm^{-1} zur Auswertung herangezogen. Eine weitere Bande bei 837 cm^{-1} wird durch die Anwesenheit von α-Naphthol beeinflußt und kann deshalb nicht benutzt werden. Bei der KBr-Methode werden für β-Naphthol die Banden bei 815 cm^{-1} und 843 cm^{-1}, für α-Naphthol die Bande bei 790 cm^{-1} ausgewertet. Die Standardabweichungen, berechnet nach Young, betragen höchstens 1,18%.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **79**, 1145—1148 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kumamoto Univ. (Japan). Margot Zimmermann

Zur Bestimmung von Anthracen arbeiten E. Funakubo, Y. Matsumoto, M. Fujiura, I. Kawanishi und S. Hiroike[1] eine Methode aus, die auf der Anwendung der Diels-Alderschen Reaktion (Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid) beruht. Diese *Chlorbenzolverteilungsmethode* zeigt, wie die Verff. nach ausführlicher Untersuchung der Reaktionsbedingungen feststellen, eine befriedigende Genauigkeit und ist der bisher üblichen Höchster-Methode in punkto Zeit weit überlegen. — *Arbeitsweise.* In den Reaktionskolben *A* (Abb. 1) gibt man 0,1 g Probe, 0,1 g Maleinsäureanhydrid (KP 195—196° C) und 10 ml Chlorbenzol (mit Schwefelsäure und Alkalien gereinigt, KP 131—132° C). Die Apparatur wird zusammengesetzt und *B* auf einem Sand- oder Kryptolbad erhitzt. Man läßt 2 Std lang kochen, vom Sieden des Chlorbenzols in *B* an gerechnet. Nach dem Abkühlen auf 50—60° C werden durch *C* 20—30 ml Wasser eingegossen, und gleichzeitig wird damit der Kühler gespült. Man trennt *C* von *D* und *A* von *D*, spült *C* und *D* mit je 5—10 ml Wasser nach und gibt das Waschwasser zur Reaktionslösung in *A*. Der Kolben wird geschüttelt, bis die weiße Trübung der Chlorbenzollösung verschwunden ist. Die klare und durchsichtige Lösung titriert man mit 0,1 n Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator. Man berechnet den Anthracengehalt nach der Formel $Ac = 181{,}7/W_s(W_m - 0{,}0049 \cdot f \cdot T)$,

worin W_s = Einwaage, W_m = Einwaage an Maleinsäureanhydrid, beides in Gramm, T = ml-Verbrauch an 0,1 n Natronlauge und f = Faktor der Natronlauge sind. Für genauere Bestimmungen ist die Reinheit des Maleinsäureanhydrids (y_1) zu berücksichtigen. Zur Bestimmung von y_1 werden 0,1 g Maleinsäureanhydrid in 50 ml Wasser gelöst und mit 0,1 n Natronlauge titriert. $y_1 = 0{,}0049 \cdot f \cdot T'/W'_m$. Man erhält dann den korrigierten Gehalt Ac^* nach $Ac^* = 182{,}2/W_s(W_m y_1 - 0{,}00491 \cdot f \cdot T)$. Der wirkliche Gehalt Ac ist noch etwas größer, $Ac = Ac^* + E^*$, da das Addukt, das bei der Reaktion entsteht, auch etwas Alkali verbraucht. Der E^*-Wert ist linear abhängig von Ac^* und hat, wie aus einer Tabelle hervorgeht, für Ac^*-Werte von 39,98—99,65 % Werte von 0,02—0,35 %. Darunter ist er 0.

[1] Brennstoff-Chem. **40**, 377 bis 383 (1959). Univ. Osaka (Japan).

MARGOT ZIMMERMANN

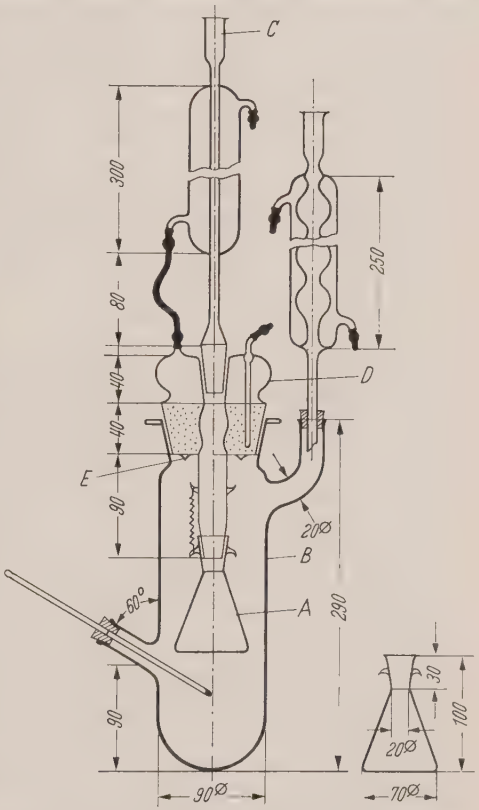

Abb. 1. Apparatur für die Anthracenbestimmung nach FUNAKUBO u. Mitarb. *A* 150 ml-Reaktionskolben; *B* Siedebad mit Chlorbenzol; *C* Rückflußkühler; *D* Schliffteil für Wasserkühlung, gleichzeitig Oberdeckel des Heizbades; *E* Ansätze für die Ableitung des Kondensats

Teste auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole beschreiben E. SAWICKI, T. W. STANLEY, T. R. HAUSER und R. BARRY[1]. Isatin und gewisse Isatinderivate reagieren mit Phosphorpentachlorid zu entsprechenden Chloriden, welche mit

Tabelle. *Zusammensetzung der Reagenslösungen nach E. Sawicki u. Mitarb.*

	Isatin bzw. Isatin-Devirat %	PCl_5 %	Lösungsmittel
Isatin	1,0	1,4	Benzol
5-Methylisation	1,0	1,3	o-Dichlorbenzol
5-Bromisatin	1,0	0,92	o-Dichlorobenzol
5-Methoxyisatin	0,6	0,7	o-Dichlorbenzol
5-Nitroisatin	1,3	1,4	o-Dichlorbenzol
5,7-Dichlorisatin	0,7	0,7	Benzol
5-Brom-7-nitroisatin	1,0	1,0	o-Dichlorbenzol
5,7-Dinitroisatin	1,0	1,0	o-Dichlorbenzol
α-Naphthisatin	1,4	1,4	o-Dichlorbenzol
β-Naphthisatin	1,4	1,4	o-Dichlorbenzol

Phenolen und mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen kationische indigoide Farbstoffe bilden können, deren genaue Struktur bisher nicht bekannt ist. Diese Farbstoffe, welche bei langen Wellenlängen ihr Absorptionsmaximum besitzen, können bei entsprechend ausgeführter Probenahme (Phenole und flüchtige Kohlenwasserstoffe abtrennen) zum spezifischen *Nachweis von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Luft* herangezogen werden. — *Ausführung des Farbtestes.* 1 ml chloroformige Probelösung wird mit 2 ml Trifluoressigsäure sowie 0,5 ml Phosphoroxychlorid versetzt, die Mischung vorsichtig geschüttelt und 5 min stehengelassen. Man versetzt mit 1 ml Reagenslösung (siehe Tabelle), verdünnt zu 10 ml mit Chloroform und mißt nach 5 min das Absorptionsspektrum von 400 bis 1000 nm gegen einen analog angesetzten Blindwert. In der Tabelle ist die Zusammensetzung der Reagenslösungen aus Isatin und 9 Isatinderivaten angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1664—1667 (1959). Robert A. Taft Sanitary Engineering Center, Cincinnati, Ohio (USA). H. Garschagen

Papierchromatographische Trennung von Phenol und Kresolisomeren. J. Młodecka[1] hat vergleichende Untersuchungen angestellt unter Verwendung von Whatman-Papier Nr. 1, Whatman-Papier Nr. 4 (beide 6 Tage lang mit Wasserdampf gesätt.) und mit Whatman-Papier Nr. 4, imprägniert mit Phosphatpuffer p_H 8,0 (486,25 ml 0,02 m Dinatriumorthophosphat + 13,75 ml 0,1 m Citronensäure) und nach dem Trocknen ebenfalls 6 Tage mit Wasserdampf gesättigt. Die Hydroxybenzole werden in äthanolischer Lösung in Mengen von 4—8 μg, geringste 0,4 μg, aufgetragen. Nach der von S. Hudeček[2] angegebenen Technik kommen die Papiere dann zwischen zwei horizontal liegende Glasplatten und werden so in die mit Wasserdampf und den Dämpfen des Lösungsmittelsystems gesätt. Kammer gebracht, wo sie in das Lösungsmittelgemisch eintauchen. Die Laufzeit beträgt für Whatman Nr. 1 2 Std., für die beiden anderen 45—60 min. Geeignete Lösungsmittelsysteme sind Gemische von a) Cyclohexan-Chloroform-Äthanol (9 : 1 : 0,6) oder b) Benzol-Cyclohexan-Methanol (2 : 24 : 0,25). Zur Entwicklung der Flecken verwendet man eine Lösung, die durch Zusatz von 2 ml 30%iger Schwefelsäure zu 10 ml Sulfanilsäure (0,764 g in 100 ml Wasser), Kühlen, Zugabe von 4,4 ml Natriumnitritlösung (0,34 g in 100 ml Wasser) und nochmaliges Kühlen hergestellt wird und der man 20 ml 2 n Natronlauge vor Gebrauch zufügt. Phenol liefert gelbe, p-Kresol rotviolette, m-Kresol orangefarbene und o-Kresol gelbbraune Flecken. Auf Whatman-Papier Nr. 1 und gepuffertem Whatman-Papier Nr. 4 werden gute Trennungen erzielt; nur die Flecken von p- und m-Kresol überdecken sich. Die Flecken treten stets in der Reihenfolge: o-Kresol, p- und m-Kresol, Phenol auf. Größe und Intensität der Flecken sind den Phenolmengen proportional. Whatman-Papier Nr. 4 (nicht gepuffert) gibt nicht immer brauchbare Trennungen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 157—160 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Phys.-chem. Inst. Akad. Wiss. u. Inst. Allg. Chem. Warschau (Polen). — [2] Chem. Listy **49**, 60 (1955); vgl. diese Z. **149**, 363 (1956). H. Freytag

Zur colorimetrischen Bestimmung von p-Kresol empfiehlt J. Młodecka[1] die Methode von L. Nicolas und R. Burel[2], die auf der Messung der mit *α-Nitroso-β-naphthol in Eisessiglösung* entstehenden Farbe beruht. Das Verfahren wird dadurch vereinfacht und verkürzt, daß bei der spektrophotometrischen Messung auf die Extraktion des überschüssigen Agens (α-Nitroso-β-naphthol) mit Benzol verzichtet wird. Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung von 20—500 μg p-Kresol/50 ml innerhalb 40 min (gegen 4 Std bei der ursprünglichen Methode). m- und o-Kresol sowie Phenol stören die Bestimmung nicht. — *Arbeitsweise.* Zur Aufstellung der Eichkurve beschickt man sieben 50 ml-Meßkolben mit je 1 ml 1%iger

Lösung von α-Nitroso-β-naphthol im Eisessig, danach mit 1,9; 1,8; .... 1,3 ml Eisessig und 0,1; 0,2; .... 0,7 ml der Standardlösung von p-Kresol im Eisessig (Konzentration 0,1 mg p-Kresol/ml). Man verdünnt anschließend mit je 25 ml Wasser, gibt je 2,5 ml konz. Salzsäure + 1 ml 3,5%iger $NaNO_2$-Lösung zu und füllt nach 15—20 min mit Wasser bis zur Marke auf. Der gegebenenfalls gebildete Niederschlag wird abfiltriert, und im Filtrat wird die Lichtabsorption bei 500 nm (Grünfilter; 2 cm-Küvetten) gegen die entsprechende Lösung von α-Nitroso-β-naphthol als Vergleichsflüssigkeit gemessen. Bei visuellem Vergleich mit Standardlösungen wird empfohlen, den Reagensüberschuß vor dem Farbvergleich durch Ausschütteln mit wenig Chloroform zu entfernen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 45—52 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. Chem., Warszawa (Polen). — [2] Nicolas, L., u. R. Burel: Chim. analytique **38**, 316 (1956); vgl. diese Z. **158**, 457 (1957). M. Hřivnáč

Über die Farbreaktion von Anthron mit Uronsäuren berichten H. Neukom und P. Hui[1]. Es wird experimentell sichergestellt, daß die beim Versetzen von 1 ml wäßriger Uronsäurelösung (100 μg/ml) mit 2,5 ml Anthronreagens (0,2%ig in konz. Schwefelsäure) entstehende Rotfärbung auf der intermediären Bildung von 5-Formylbrenzschleimsäure beruht. Farblösungen, welche jeweils aus 5-Formylbrenzschleimsäure, Galakturonsäure, Glucuronsäure bzw. Mannuronsäure und Anthronreagens hergestellt wurden, zeigen qualitativ die gleiche Absorptionskurve mit einem Maximum bei 544 nm.

[1] Chimia (Aarau) **13**, 330 (1959). Agrikulturchem. Inst., ETH, Zürich (Schweiz). H. Garschagen

Die papierchromatographische Trennung von isomeren Nitrotoluidinen und Nitranilinen gelingt nach A. Waksmundzki und J. Ościk[1] wenn man bei Zimmertemperatur auf Whatman-Papier Nr. 3 (Streifen 8,5×23 cm; Startpunkt der Proben 3,5 cm vom unteren Rand des Streifens) aufsteigend mit n-Hexan (mit Wasser gesättigt) als mobiler Phase 90 min chromatographiert (Steighöhe 18 cm). Von den untersuchten Substanzen (9 Nitrotoluidinen, 3 Nitranilinen) werden nur 4-Nitro-o-toluidin (R_f 0,46) und 2-Nitro-p-toluidin (R_f 0,50) bei der angegebenen Entwicklungshöhe von 18 cm nicht ausreichend getrennt. — Die R_f-Werte nehmen mit dem wachsenden Feuchtigkeitsgrad des benutzten Papiers zu; außerdem hängt auch die Reproduzierbarkeit der gefundenen R_f-Werte von dem Feuchtigkeitsgehalt des Papiers sehr deutlich ab; schließlich kann die unerwünschte Schwanzbildung der Flecken, die bei trockenem chromatographischem Papier deutlich auftritt, durch zunehmenden Feuchtigkeitsgehalt wesentlich herabgesetzt werden. Alle diese Gründe führen also dazu, den chromatographischen Entwicklungsprozeß an einem mit dest. Wasser angefeuchteten Papierstreifen vorzunehmen. Als optimal hat sich das Papier mit dem Feuchtigkeitskoeffizienten 1,48—1,51 bewährt (der Feuchtigkeitskoeffizient ist das Verhältnis der Gewichte von angefeuchtetem Papier zu trockenem Papier). Wenn statt mit Wasser mit 5%iger wäßriger Lösung von Ameisensäure angefeuchtet wird, kann auch die Auftrennung der beiden oben erwähnten Substanzen erzielt werden (4-Nitro-o-toluidin, R_f 0,27; 2-Nitro-p-toluidin, R_f 0,10). — Die gelben Flecken der Nitrotoluidine und Nitraniline sind ohne zusätzliche Entwicklung besonders im durchgehenden Licht gut sichtbar. — Die R_f-Werte der untersuchten Stoffe hängen wesentlich von der gegenseitigen Stellung der NO_2- und NH_2-Gruppen ab. (Die R_f-Werte von o-, m- und p-Nitranilin sind 0,61, 0,25, 0,05). Die Einführung der CH_3-Gruppe in das Molekül des zu untersuchenden Stoffes hat die Vergrößerung des R_f-Wertes zur Folge.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 113—117 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Lublin (Polen). M. Hřivnáč

Die papierchromatographische Trennung von Nitrochlornaphthalinen gelingt nach J. Franc[1] unter folgenden Bedingungen: Whatman-Papier Nr. 1 wird mit einer 20%igen Petroleumlösung (KP 190—275° C) in Benzin oder mit einer 30%igen äthanolischen Diäthylformamid-, Dimethylformamid- oder Acetamidlösung imprägniert. Nach der Imprägnierung und Verflüchtigung des Lösungsmittels werden 10—25 μg Probe (in Chloroform gelöst) auf die Startlinie aufgetragen und absteigend 16 Std bei 20 $\pm$ 1° C mit 80%igem Äthanol (bei Petroleum imprägniertem Papier) bzw. 3 Std bei 23 $\pm$ 1° C mit Cyclohexan als Fließmittel chromatographiert. Das Sichtbarmachen der Flecken erfolgt durch Betrachten im UV-Licht oder durch Besprühen mit p-Dimethylaminobenzaldehyd[2] nach vorheriger Reduktion mittels Zinn(II)-chlorid. — 11 Nitronaphthaline wurden unter verschiedenen Bedingungen chromatographiert, die R_f-Werte in einer Tabelle gegenübergestellt und die bei verschiedenen Isomeren durch Veränderung der Resonanzenergie verursachten ΔR_f-Veränderungen untersucht.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3624—3628 (1959). Forschungsinst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví. (ČSR). — [2] Franc, J.: Chem. Listy **49**, 872 (1955); **51**, 2041 (1957); **52**, 55 (1958); vgl. diese Z. **150**, 389 (1956); **164**, 275 (1958); **168**, 287 (1959). H. Garschagen

Die photometrische Bestimmung aromatischer Mono- und Dihydroxycarbonsäuren mit 4-Aminoantipyrin führen G. Wagner und E. Schröpl[1] nach der von S. Pfeifer und O. Manns[2] für Phenole angegebenen Methode durch. Die Extinktionen werden mit dem Stufenphotometer gemessen. Nach diesem Verfahren werden *m*- und *p-Hydroxybenzoesäure* (Filter S 50), *α- und β-Resorcylsäure* (Filter S 53) und *Protocatechusäure* (Filter S 47) bestimmt. Für 10—100 μg/5 ml ist die Eichkurve gerade. Die Arbeitsweise entspricht völlig der von Pfeifer und Manns angegebenen. Salicylsäure, γ-Resorcylsäure, Gentisinsäure und o-Brenzcatechincarbonsäure geben nur schwache, photometrisch nicht auswertbare Färbungen.

[1] Pharmazie **14**, 605—606 (1959). Univ. Greifswald. — [2] Pharmazie **12**, 402 (1957); vgl. diese Z. **161**, 398 (1958). Margot Zimmermann

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Den Diacetylgehalt von Butter bestimmen J. C. de Man und E. Brandl[1] nach einer Modifikation des Verfahrens von E. A. Prill und B. W. Hammer[2]. — *Arbeitsvorschrift.* 25 g Butter werden in einen kleinen Rundkolben (Abb. 1) mit Glasschliff eingewogen und mit 7,5 ml Wasser versetzt. Nach Anschließen des Ableitungsrohres, das in ein kalibriertes Reagensglas mit 1 ml Hydroxylaminreagens (siehe unten) eintaucht, wird der Kolben in einem Glycerinbad auf 120 $\pm$ 2° C erhitzt. Nach Entweichen der erwärmten Luft regelt man den Gasstrom (Luft, Stickstoff oder Kohlensäure) so, daß etwa eine Blase in 6—7 sec durchtritt (0,2 l/Std). Dabei gehen langsam Wasser und Diacetyl über. Wenn 4 ml Destillat übergegangen sind, wird das kalibrierte Glas etwas gesenkt und ein weiterer Milliliter aufgefangen, ohne daß das Ende des Rohres in die Flüssigkeit eintaucht. Die Geschwindigkeit der Destillation läßt sich durch mehr oder weniger tiefes Eintauchen des Kolbens in das Glycerinbad regulieren. Die Destillation soll nach 30—40 min beendet sein. Zur colorimetrischen Bestimmung setzt man das kalibrierte Gefäß 1 Std lang in ein Wasserbad von 85° C. Dann fügt man 1 ml einer Phosphatlösung (siehe unten) zu und läßt 5 min stehen. Man versetzt mit 0,3 ml Ammoniak (D 0,90) und 2,2 ml

einer Lösung von 90 g Kaliumnatriumtartrat in 50 ml Wasser, mischt durch, gibt dann 0,2 ml einer Lösung von 5 g $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in 100 ml 1%iger Schwefelsäure hinzu und vermischt sofort. Nach 15 min mißt man die Extinktion gegen einen Reagentienblindwert. Die Autoren haben hierfür das Photometer nach ENGEL mit Filter S 53 verwendet. Die Standardabweichung beträgt 2,1 μg (entsprechend 0,084 mg Diacetyl/kg Butter). — *Hydroxylaminreagens.* Man vermischt unmittelbar vor Gebrauch 1 Teil einer Lösung von 70 g $CH_3COONa \cdot 3\ H_2O$ in 200 ml Wasser mit 4 Teilen einer Lösung von 35 g Hydroxylaminchlorhydrat in 800 ml Wasser. — *Phosphatlösung.* Man löst 144 g K_2HPO_4 in Wasser, gibt 200 ml Aceton zu und füllt mit Wasser auf 1 l auf.

[1] Nederl. Melk-Zuivelt. **13**, 199—205 (1959) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Nederl. Inst. Zuivelonderzoek, Ede (Holland). — [2] Iowa State Coll. J. Sci. **12**, 385 (1938). L. ACKER

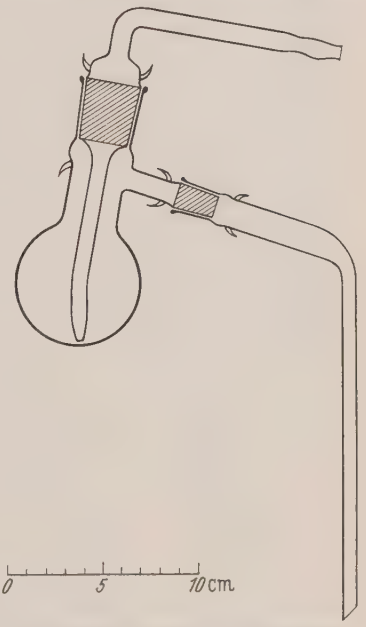

Abb. 1. Destillationskolben zur Diacethylbestimmung in Butter nach DE MAN u. BRANDL

Eine zweite Methode zur Bestimmung von Diacetyl in Butter, die von E. BRANDL und J. C. DE MAN[1] ausgearbeitet worden ist, geht auf das Verfahren von J. PIEN, J. BAISSE, und R. MARTIN[2] zurück. Die erforderliche Apparatur ist etwas umfangreicher als bei der ersten Methode. Man treibt Diacetyl mit Wasserdampf über und bestimmt es nach Reaktion mit Diaminobenzidin in salzsaurer Lösung. Die Genauigkeit dieses Verfahrens ist durchaus vergleichbar mit dem zuerst beschriebenen. Dem Vorteil der kürzeren Destillationszeit steht die umfangreichere Apparatur und die längere Zeit für die Reinigung der Apparatur entgegen.

[1] Nederl. Melk-Zuivelt. **13**, 206—211 (1959) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Nederl. Inst. Zuivelonderzoek, Ede (Holland). — [2] Lait **17**, 673 (1937). L. ACKER

Mit der Untersuchung veränderter Milchproben hat sich P. NAVELLIER[1] beschäftigt. Milchproben, die mit Formol konserviert worden sind, sollen monatelang unverändert bleiben. Bei Milchproben, die offensichtlich eine Veränderung erfahren haben, ist es möglich, die Identität mit der frischen Probe hinsichtlich der Zusammensetzung zu bestätigen, sofern die Reaktion noch nicht alkalisch ist und keine Verluste an Substanz eingetreten sind. Derartige Milchproben lassen sich noch homogenisieren. In ihnen ist die Asche sowie Chlorid noch unverändert und mit großer Wahrscheinlichkeit auch Fett und Gesamt-N. Die Lactose und ihre Abbauprodukte, die organischen Säuren sowie die Kohlenstoffbilanz können bestimmt werden, liefern aber nur Anhaltspunkte.

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **52**, 406—421 (1959). L. ACKER

Über Gemeinschaftsuntersuchungen zum Nachweis von Verfälschungen in Vanille-Extrakten berichtet D. JORYSCH[1]. Benutzt wurde das papierchromatographische Verfahren von H. P. BURCHFIELD, E. A. PRILL und D. FISHER[2]. Als

Fließmittel eigneten sich besonders: Isobutanol-Eisessig-Wasser (20:0,8:15), Eisessig-37%ige Salzsäure-Wasser (30:3:10), Isopropanol-28%iges Ammoniak-Wasser (8:5:15). 10 ml des Extraktes gewöhnlicher Stärke oder 1 ml des 10fach verstärkten Extraktes werden im Vakuum zu harzartiger Konsistenz eingeengt und in 2 ml 50%igem wäßrigem Alkohol aufgenommen. 10 μl-Anteile werden auf Whatman-Papierstreifen Nr. 1 aufgetragen, die Chromatogramme werden in absteigender Technik entwickelt. Gewöhnlich werden 3 Standardmuster und 4 unbekannte Muster auf einen Streifen aufgetragen. Man läßt 16 Std laufen. Nach dem Trocknen werden die Streifen unter dem UV-Licht betrachtet. Die auftretenden Flecken werden mit denjenigen der Standardmuster verglichen. Das dritte Fließmittel zeigte die beste Auftrennung. Störende Stoffe können dadurch ausgeschaltet werden, daß man die Extrakte mit Chloroform ausschüttelt, das einen kleinen Anteil eines langkettigen aliphatischen Amins enthält. Nach den Ergebnissen der Gemeinschaftsuntersuchung ist die Methode reproduzierbar und zuverlässig. Durch Extraktion lassen sich störende Stoffe wie Zucker ausschalten.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 638—642 (1959). — [2] Amer. Perfumer Aromat. **71**, No. 4, 49, 50, 52 (1958). L. Acker

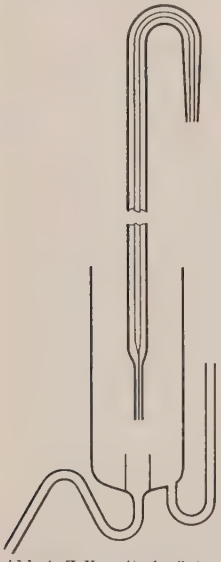

Abb. 1. Zelle mit abwärts strömender Hg-Elektrode nach Woggon und Rauscher

Zur quantitativen Bestimmung von Vanillin und Bourbonal (Äthylvanillin) im Vanillin-Zucker, in Pudding- und in Soßenpulvern verwenden H. Woggon und K. Rauscher[1] die oscillographische Polarographie nach Heyrovský, da sich der Vanillingehalt einfach an einem sehr gut ablesbaren Einschnitt der $dV/dt = f(t)$-Kurve bestimmen läßt, wenn in Semicarbazidhydrochloridlösung gearbeitet wird. — *Vorschrift.* 0,1—0,25 g der etwa 0,1—1% Vanillin enthaltenden Probe werden mit 0,5 m Semicarbazidhydrochloridlösung (0,1 n an Salzsäure) auf 25 ml aufgefüllt und nach Durchmischen direkt polarographiert. Verwendet wird hierbei eine abwärts strömende Quecksilberelektrode nach Abb. 1. Ein Abfiltrieren nicht gelöster Anteile oder eine Entfernung von Sauerstoff ist nicht erforderlich. Die Auswertung erfolgt mit Eichkurven, zu deren Aufnahme besonders auf stets konstante Versuchsbedingungen (gleiche Capillare, gleiches Hg-Niveau, gleiche Aufnahmebedingungen) zu achten ist. Vanillin-Zucker und Puddingpulver liefern verschiedene Eichkurven, die Eichkurven für Vanillin und für Bourbonal sind gleichlaufend. Der Fehler der Methode liegt bei höchstens 10%.

[1] Nahrung **3**, 161—173 (1959). Akad. Wiss. Berlin, Inst. Ernähr., Potsdam-Rehbrücke. K. Cruse

Zur papierchromatographischen Bestimmung und Identifizierung von antimikrobiell wirksamen Substanzen entwickeln C. Genest und R. A. Chapman[1] 3 geeignete Chromatographiesysteme. Mit Hilfe der vorgeschlagenen Fließmittel können an Hand von Vergleichssubstanzen die gebräuchlichsten Konservierungsmittel erkannt werden. — *System I.* Fließmittel: Essigsäure-Chloroform (1:99); Whatman-Papier Nr. 3 MM mit 20% Dimethylformamid in Aceton imprägniert. Geeignet zur Trennung von *Benzoesäure, p-Hydroxybenzoesäure, Salicylsäure, Dehydracetsäure.* — *System II.* Fließmittel: Aceton-konz. Ammoniak-Wasser (90:3:7); Whatman-Papier Nr. 3 MM. Geeignet zur Trennung von *Natriumsulfit,*

Hexamethylentetramin, Natriumdiacetat, Propionsäure. — System III. Fließmittel: 1% Triäthylamin in Cumol, Papier wie System II. Geeignet zur Trennung von *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-* und *Benzyl-p-hydroxybenzol.* — Die genauen Trennbedingungen und das Sichtbarmachen der Chromatogramme werden in der Originalarbeit ausführlich beschrieben.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists. **42**, 436—440 (1959). Food a. Drug Direct., Ottawa, Ontario (Canada). H. Garschagen

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Wasseruntersuchung. *Zur Messung der Radioaktivität der polnischen Mineralwässer* empfiehlt M. Szmyt[1] auf Grund der gewonnenen Erfahrungen die Benutzung von zwei Apparaten, nämlich des Geiger-Müller-Zählers für die orientierende Messung der β-Strahlung unter Feldbedingungen und der mit einem Elektrometer versehenen Ionisationskammer für genaue balneologische und biochemische Untersuchungen (kombinierte Messung der Summe von α-, β- und γ-Strahlung). — Die Streuung der Impulsanzeige des Geiger-Müller-Zählers (β-Strahlung) beträgt für 1 mμC/l etwa 3,4—4,2 Imp./min; die Messungen der Radioaktivität von Wässern mit Hilfe der Ionisationskammer sind auf $\pm$ 11% relat. reproduzierbar. — Die polnischen radioaktiven Mineralwässer weisen überwiegend eine Aktivität im Bereich von 40 bis 50 mμC/l auf.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 477—480 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Balneoklimatisches Inst., Poznań (Polen). M. Hřivnáč

Die Anwendbarkeit der Flammenphotometrie zur Analyse von Mineralwässern hängt nach zahlreichen Versuchen von A. Borowicz[1] in erster Linie von dem Gesamtgehalt der Wässer an Mineralsalzen ab und erst in zweiter Linie von dem Typ des zu untersuchenden Wassers. Die flammenphotometrische *Bestimmung von Natrium, Kalium und Lithium* gibt in Wässern mit einem Salzgehalt bis zu 1200 mg/kg unter wesentlicher Zeitersparnis ausreichend genaue Resultate, die mit denen der gravimetrischen bzw. titrimetrischen Bestimmungsverfahren gut übereinstimmen; bei einem Mineralisierungsgrad über 1200 mg/kg kann die Flammenphotometrie für die erwähnten Elemente nur orientierende Angaben machen. Die bei den Analysen benutzten Standardlösungen sollen so nahe als möglich der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des zu untersuchenden Wassers entsprechen. — Die Möglichkeit der flammenphotometrischen *Bestimmung von Calcium* ist durch das Vorhandensein des HCO_3^--Ions in der Mehrheit der Mineralwässer kompliziert, so daß die durch Bildung des unverdampfbaren $Ca(HCO_3)_2$ verursachten Fehler bis $> 10\%$ relat. betragen, und es gelingt nicht immer sie durch Zugabe von Salzsäure zum Wasser zu eliminieren. — Alle Messungen sind am Zeiss-Flammenphotometer, Modell III, in der Acetylen-Luftflamme auf die für die betreffenden Elemente übliche Art durchgeführt worden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 481—485 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Balneoklimatisches Inst., Poznań (Polen). M. Hřivnáč

Zur Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium in Meerwasser haben T. Pompowski und E. Wiewiórowski[1] die flammenphotometrische Methode nachgeprüft. Dazu haben sie den handelsüblichen Apparat (Zeiss-Flammenphotometer, Modell III) mit einer H_2SO_4-Waschflasche zum Beseitigen der Verunreinigungen aus dem benutzten Brenngas, ferner mit einem empfindlichen Röhrenmanometer zum Erfassen der Druckdifferenzen von 0,1 mm Wassersäule des Brenngases und

schließlich mit einer zusätzlichen Erwärmungsanordnung an den Verbindungsstellen zum Vermeiden der Wandkondensation des erzeugten Flüssigkeitsnebels versehen. Als Lichtquelle dient die Acetylen-Luft- (Acetylenüberdruck 22 mm Wassersäule; Luftdruck 0,4 atü) bzw. die Leuchtgas-Luftflamme (Leuchtgasüberdruck 50 mm Wassersäule; Luftdruck 0,3 atü). Für die quantitative Auswertung wird die Methode der sogenannten „Rahmenstandardlösungen[2]" angewandt; nach dieser Methode werden für jedes zu bestimmende Element zwei Standardlösungen bereitet, die sich voneinander um 5—40 mg des zu bestimmenden Metalloxyds unterscheiden. Auf diese Art bekommt man eine obere und eine untere „Rahmenlösung", zwischen denen sich die zu untersuchende Meerwasserprobe mit ihrem Gehalt an dem zu bestimmenden Element befindet, und in denen die Konzentrationen der anderen begleitenden Komponenten annähernd gleich wie in der zu untersuchenden Probe sind. Die Resultate werden dann durch einfache Interpolation erhalten. Daneben wird für jedes zu bestimmende Metalloxyd auf Grund der Durchmessung einer Serie von Standardlösungen die Eichkurve aufgestellt, mit deren Hilfe der Gehalt der zu untersuchenden Probe an dem betreffenden Element orientierend bestimmt wird; auf Grund dieses Wertes werden die entsprechenden Rahmenlösungen vorbereitet. — *Ausführung.* In der zu untersuchenden Probe von Meerwasser wird zuerst der Chloridgehalt titrimetrisch ermittelt, daraus der Gesamtsalzgehalt mit Hilfe der empirischen Knutsen-Formel ($S\text{-}‰ = 0{,}030 + Cl^- \cdot 1{,}805$) berechnet und aus diesem Wert (unter Annahme, daß NaCl etwa 75% des Gesamtsalzgehaltes darstellt) das Verdünnungsverhältnis der zu untersuchenden Probe festgestellt. Die resultierende Konzentration der Lösung zur eigentlichen flammenphotometrischen Analyse soll 0,2 mg NaCl/ml betragen. Die störenden HCO_3^--Ionen werden mittels Salzsäurezugabe und Erwärmen beseitigt, die gegebenenfalls in störender Konzentration (besonders bei der Arbeit mit Leuchtgas-Luftflamme) vorhandenen SO_4^{2-}-Ionen durch Behandlung der Probe mit $BaCl_2$ entfernt, die Probe dann zur Temperatur der Standard- bzw. Rahmenlösungen abgekühlt und schließlich gemeinsam mit diesen flammenphotometrisch untersucht. — Die Bestimmung der genannten Elemente im Meerwasser gelingt durchschnittlich mit einer relat. Genauigkeit von 2—4%. Die gegenseitige Störung der zu bestimmenden Elemente ist durch die benutzte Methode der Rahmenlösungen weitgehend beschränkt; von anderen vorhandenen Elementen kann Ba (aus $BaCl_2$ bei Entfernen der SO_4^{2-}-Ionen) in Konzentrationen > 1 mg BaO/ml die K-Bestimmung beeinflussen [Beseitigung durch $(NH_4)_2CrO_4$-Zugabe] und Mg im Konzentrationsverhältnis CaO:MgO = 1:10 die Resultate der Ca-Bestimmung um etwa 2% erniedrigen. In der Leuchtgas-Luftflamme weisen die 3 zu bestimmenden Elemente die geringste gegenseitige Beeinflussung auf; doch gestattet die niedrige Temperatur dieser Flamme keine sichere Messung der Ca-Emission.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 487—495 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Polytechnik, Gdańsk (Polen). — [2] Jentzsch, D., u. G. Jacob: Chem. Techn. **7**, 93 (1955); vgl. diese Z. **148**, 194 (1955/56). M. Hřivnáč

Zum Nachweis von chlorierten Insecticiden in Wasser reichern A. A. Rosen und F. M. Middleton[1] die fraglichen Substanzen durch Adsorption an Aktivkohle an, trennen an einer chromatographischen Säule störende organische Bestandteile des Wassers ab und bestimmen die Verbindungen durch Infrarotspektroskopie. *Aldrin*, *Benzolhexachlorid*, *Chlordan*, *p,p'-DDD*, *DDT*, *Dieldrin*, *Endrin* und *Methoxychlor* können in der Größenordnung von 10 ppb nachgewiesen und identifiziert werden. — *Arbeitsweise.* 19000 l Wasser werden durch eine Säule von Aktivkohle (45,7 cm hoch, 7,6 cm ⌀) filtriert. Diese Menge Wasser soll mindestens 20 mg Chlordan oder 4 mg der anderen Insecticide enthalten. Die chromatographische Säule mit einem

inneren Durchmesser von 19 mm enthält 14 cm hoch Aluminiumoxyd (Fisher adsorption alumina, 80—200 mesh). Die Säule wird unter schwachem Vakuum gepackt. Anschließend wird mit Chloroform durchgespült (24 ml). Die getrocknete Aktivkohle wird mit Chloroform extrahiert und der Extrakt zur Trockne gebracht. Vom gewogenen Rückstand löst man 0,25—0,5 g in 3 ml Chloroform und gibt diese Lösung auf die Säule. Man eluiert mit etwa 3 Säulenfüllungen Chloroform. Das Eluat wird auf 1 ml in einem Strom trockener Luft auf dem Dampfbad eingedampft und 1 Std in einem Vakuumofen von 50° C erhitzt. Der Rückstand, zumeist ein schwach gelbes Öl mit einigen Kristallen, wird in 0,2 ml Schwefelkohlenstoff gelöst und in eine geeignete Mikrozelle des Infrarotspektrophotometers gegeben. Eine quantitative Schätzung ist möglich, indem man die aus dem Spektrum erhaltene Menge mit 2 multipliziert. Für genaue Bestimmungen der einzelnen Substanzen sind colorimetrische Verfahren vorzuziehen. Es werden Anwendungen auf die Bestimmung von *Dieldrin in abfließendem Regenwasser* und *Methoxychlor in Flußwasser* beschrieben. Die bestimmbaren Mengen liegen unter der Toxicitätsgrenze für das Leben im Wasser.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1729—1732 (1959). Robert A. Taft Engng. Center, Cincinnati, Ohio (USA). Margot Zimmermann

Mit der Bestimmung von Berylliumoxyd in CuBe-Legierungen befassen sich Čžou-Sin, F. Š. Muratov und A. V. Novoselova[1]. Die von A. R. Eberle und M. W. Lermer[2] vorgeschlagene Methode wurde dahingehend geändert, daß eine colorimetrische Bestimmung mit „Beryllon II" durchgeführt werden konnte. Zur vollkommenen Auflösung des Berylliumoxydrückstandes dient ein Gemisch von konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure. Die colorimetrische Bestimmung erfolgt bei p_H 13. Um die Bildung störender Mengen an Alkalisalzen zu vermeiden, müssen die Säuren vor dem Alkalisieren vollständig abgedampft werden. Die Fehler der Bestimmung betragen etwa 6%. Das Verfahren wurde an Kupfer-Berylliumlegierungen mit Gehalten von etwa 0,01% Berylliumoxyd geprüft. — *Ausführung.* Man übergießt 1 g Legierung mit 10 m absolutem Methanol, gibt dann eine frisch bereitete Lösung von 6 ml Brom in 50 ml absolutem Methanol zu, schüttelt und versetzt nach dem Lösen der Legierung mit 50 ml 8%iger Lösung von konz. Salzsäure in Methanol. Nach 30 min filtriert man durch einen Glasfiltertiegel Nr. 4, wäscht mit Methanol bis zum Verschwinden der Bromfärbung, gibt den Tiegel samt Rückstand in ein Quarzgefäß, das ein Gemisch von je 10 ml konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure enthält, verdampft zur Trockne, bringt den Rückstand mit Wasser in einen 100 ml-Meßkolben und bestimmt in einem aliquoten Teil den Säuregehalt titrimetrisch. Weitere 10 ml der Lösung versetzt man in einem 50 ml-Kolben mit der zur Neutralisation notwendigen Laugenmenge, gibt noch 20 ml 0,25 n NaOH-Lösung und 3 ml 0,02%ige Beryllon II-Lösung zu, füllt mit Wasser zur Marke auf und photometriert nach 20 min unter Verwendung eines Rotfilters gegen eine Lösung von 20 ml 0,25 n Natronlauge und 3 ml Beryllonlösung in 50 ml. Die Eichkurve wird mit Berylliumsulfatlösungen unter den gleichen Bedingungen gewonnen.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1292—1293 (1959) [Russisch]. Lomonosov-Univ. Moskau. — [2] Metallurgia **59**, 49 (1959); vgl. diese Z. **171**, 141 (1959). O. Gautsch

Zur Bestimmung von Gold in seinen Legierungen mit Kupfer und Silber empfehlen A. Czapliński und J. Trokowicz[1] die potentiometrische Titration mit Hydrochinonlösung[2]. Das störende Silber wird vorher als AgCl entfernt. Das als $NaAuCl_4$ in Lösung befindliche Gold wird durch Hydrochinon bei Raumtemperatur im p_H-Bereich 2—5 zum elementaren Gold reduziert. Die potentiometrische Titration erfolgt mit dem Elektrodenpaar Platin-gesätt. Kalomelelektrode. Bei

Anwendung von 0,01 n Hydrochinonlösung ist der Potentialsprung in der Nähe des Äquivalenzpunktes größer als 100 mV, die Potentiale stellen sich ausreichend rasch ein. Die Methode gibt gut reproduzierbare Resultate, die regelmäßig um 0,05% höher sind als die Resultate der üblichen Kuppellationsmethode. Die Titrationsmethode eignet sich zur Untersuchung von Legierungen, die 33% Au und weniger enthalten; Pt, Cu, Sn und Cd stören nicht. — *Ausführung.* Von der zu analysierenden Legierung wägt man eine ungefähr 140 mg Au entsprechende Menge ein und löst auf dem Sandbad in Königswasser unter Zugabe von 130 ml NaCl-Lösung (Konz. nicht angegeben). Legierungen mit größerem Gehalt an Silber werden zunächst durch zweimaliges Behandeln mit je 10 ml Salpetersäure (D 1,2 und 1,4) von der Hauptmenge Ag befreit. Dann löst man ebenfalls in Königswasser unter NaCl-Zusatz. Die erhaltenen Lösungen werden zur Trockne verdampft und nach Zugabe von 10 ml konz. Salzsäure nochmals auf 1 ml eingeengt. Darauf verdünnt man mit Wasser auf 100 ml, filtriert das ausgefällte AgCl ab, wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und füllt Filtrat samt Waschwasser im 250 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf. Zur Titration entnimmt man 25 ml, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und titriert potentiometrisch bei 10—25° C mit 0,01 n Hydrochinon-Maßlösung[2]. Der Titer der Maßlösung wird auf reines Gold eingestellt. Die Pt-Elektrode muß nach jeder Messung gut gereinigt und darauf ausgeglüht werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 463—469 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Polytechnik, Gdańsk (Polen). — [2] Simon, V., u. J. Zýka: Chem. Listy **49**, 1646 (1955); vgl. diese Z. **152**, 451 (1956). M. Hřivnáč

Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Zinkmengen, besonders in Magnesium- und Aluminiumlegierungen, extrahieren L. E. Scroggie und J. A. Dean[1] das Metall aus salzsaurer Lösung mit einer Lösung von Tri-(isooctyl)-amin in Methylisobutylketon und führen es anschließend mit *Zincon* (2-Carboxy-2′-hydroxy-5′-sulfoformazylbenzol) in eine blaue Komplexverbindung über. An Stelle von Tri-(isooctyl)-amin kann auch Methyldioctylamin verwendet werden. — *Ausführung. Magnesiumlegierungen.* Man löst die Probe in verd. Salzsäure, verdünnt im Meßkolben, gibt zu einem aliquoten Teil 1 ml 10 n Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 5 ml und schüttelt 3 min mit 10 ml einer 5%igen Lösung von Tri-(isooctyl)-amin in Methylisobutylketon, bringt in einen 50 ml-Meßkolben und führt die colorimetrische Bestimmung wie weiter unten beschrieben durch. — *Aluminiumlegierungen.* Man versetzt die Lösung der Probe mit 3 ml 19 n Natronlauge und nach 3 min mit 3 ml Wasser, kocht 3 min, kühlt ab und säuert mit Salzsäure an. Die Lösung verdünnt man im Meßkolben, gibt zu 4 ml davon 1 ml 10 n Salzsäure und schüttelt 2 min mit 10 ml einer 5%igen Lösung von Tri-(isooctyl)-amin in Methylisobutylketon. Die wäßrige Schicht läßt man abfließen, wäscht die organische Phase mit 5 ml 2 n Salzsäure und trennt wieder. Dann schüttelt man die Ketonschicht zweimal 1 min mit je 5 ml 0,05 n Salzsäure, versetzt von den vereinigten Extrakten einen aliquoten Teil von 4 ml mit 1 ml 10 n Salzsäure und schüttelt wieder 2 min mit 10 ml der 5%igen Lösung von Tri-(isooctyl)-amin in Methylisobutylketon. Den organischen Anteil bringt man in einen 50 ml-Meßkolben. — *Zur colorimetrischen Bestimmung* versetzt man die Lösung mit 5 ml 1,0 n Kalilauge, 5 ml Methylisobutylketon und 3 ml Zinconlösung (siehe unten), füllt mit 95%igem Äthanol zur Marke auf und mißt nach 8 min die Extinktion bei 620 nm gegen eine Lösung der Reagentien. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — *Das Reagens* erhält man durch Auflösen von 0,130 g Zincon in 2 ml 1 n Natronlauge und Verdünnen mit 95%igem Äthanol auf 100 ml. Die Lösung sollte wöchentlich frisch bereitet werden. — Das verwendete Wasser muß durch Ionenaustauscher entsalzt werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 282—288 (1959). Univ. Knoxville, Tenn. (USA). G. Denk

Die spektrographische Kontrolle bei der Herstellung seltener Metalle beschreiben I. G. Judelevič, I. R. Šelpakova, T. I. Sosnovskaja und L. S. Bortnik[1]. In trockenen Proben werden Konzentrationen von 0,001—20%, in Lösungen 8—300 mg/l bestimmt. Es werden die Arbeitsbedingungen für die *Bestimmung von In, Tl und Te in Halbprodukten der Blei-Zinkverarbeitung sowie für die Bestimmung von Beimengungen in metallischem Thallium, Tellur und Selen* angegeben und die Analysenwerte an Hand von Tabellen erörtert.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 959—961 (1959) [Russisch]. Wiss. Forschungsinstitut f. Buntmetalle. O. Gautsch

Die Spektralanalyse von Thallium höchster Reinheit wird von D. M. Švarc und I. S. Nilova[1] beschrieben. Bei der direkten Analyse von Thalliumnitrat können 10^{-3} bis 10^{-4}% an Beimengungen von Ag, In, Cu, Bi, Co, Ni, Fe, Cd, Mg, Mn, Al, Pb Sn und Sb bestimmt werden, während man mit Hilfe von Anreicherungsverfahren für Beimengungen eine Empfindlichkeit von 10^{-5}% erreicht. Die Analyse wird auf Grund von Standardproben, welche Thallium und Beimengungen in Form von Nitraten enthalten (Silicium als Natriumsilicat) durchgeführt, und eine Anreicherung findet infolge der hohen Verdampfungsgeschwindigkeit von Thalliumnitrat statt. Die Ausführung der direkten Bestimmung weicht von den üblichen Spektralverfahren nicht ab. Der mittlere Fehler der Einzelbestimmung beträgt ± 18 bis 25%. Auch bei der Anreicherungsmethode wird Thalliumnitrat verwendet, das auf der Elektrode mit Hilfe eines Ofens auf 300° C bei einem Vakuum von $5 \cdot 10^{-2}$ Torr erhitzt und danach abgefunkt wird. Der mittlere arithmetische Fehler der Einzelanalyse beträgt ± 12 bis 20%.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 949—952 (1959) [Russisch]. Inst. „Gipronickel". O. Gautsch

Blei. *Zur Bestimmung von Silberspuren im Blei* fällen Z. Zagórski und O. Kempiński[1] mit *p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin* und ermitteln den Ag-Gehalt anschließend polarographisch. Die Methode kann auch bei *Antimon-Bleilegierungen* und *metallischem Cadmium* angewendet werden. 0,0005% Ag lassen sich in 20 g Blei mit einem Fehler von 3—4% bestimmen. Durch Polarographie im Mikromaßstab kann die Empfindlichkeit auf das 50fache gesteigert werden. Das Verfahren eignet sich zur Kontrolle der Reinigung des Bleis.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 423—432 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Central Lab. Accumulators and Cells, Poznań (Polen). G. Denk

Die photometrische Bestimmung kleiner Mengen Antimon und Thallium im Blei führt C. L. Luke[1] mit *Rhodamin B* durch, nachdem die beiden Metalle mit MnO_2 als Trägersubstanz ausgefällt worden sind. Au und große Mengen Fe stören. — *Analysenvorschrift. Antimon.* Man löst 1 g Blei unter gelindem Erwärmen in 10 ml Salpetersäure (1:3), verkocht die nitrosen Gase, versetzt mit 50 ml Wasser, 1 ml 1%iger $KMnO_4$-Lösung und 2 Körnchen Siliciumcarbid und erhitzt zum Sieden. Dann gibt man 2mal je 1 ml 1%ige Mangannitratlösung hinzu, kocht nach jeder Zugabe 2 min und kühlt dann auf 60—70° C ab. Man filtriert, wäscht mit Wasser, behandelt Filter + Rückstand im Erlenmeyer-Kolben mit 4 ml Schwefelsäure, 10 ml Salpetersäure und 0,5 ml Perchlorsäure, vertreibt die nitrosen Gase und kocht weiter bis die Perchlorsäure zerstört ist und die Farbe des Permanganats nahezu verschwunden ist. Enthält die Probe < 15 μg Sb, so gibt man 0,1 g Hydrazinsulfat hinzu, andernfalls füllt man gleich im 100 ml-Meßkolben mit Salzsäure (1:9) zur Marke auf. Zu einem aliquoten Teil von 10—50 ml (mit 1—15 μg Sb) gibt man 2 ml

Salpetersäure, 2 Körnchen Siliciumcarbid und so viel Schwefelsäure, daß insgesamt 4 ml davon vorliegen, kocht, bis lebhaft weiße Nebel entweichen, gibt 0,1 g Hydrazinsulfat dazu und engt auf 25 ml ein. Die Innenwände des Erlenmeyer-Kolbens wäscht man mit 5 ml Phosphorsäure (1:99), bringt die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben, spült mit 5 ml Salzsäure (1:1) und 5 ml Phosphorsäure (1:99) nach und kühlt auf 25 ± 0,6° C ab. Man fügt 1 ml Cer(IV)-sulfatlösung [0,2 g Cer(IV)-sulfat + 10 ml Schwefelsäure (1:4) in 100 ml], 2 ml 0,1%ige Rhodamin B-Lösung, 1 ml Butylcellosolve (100 ml Äthylenglykolmonobutyläther + 200 ml Wasser) und 15 ml Benzol hinzu und schüttelt 1 min kräftig. Die untere Schicht + 0,5 ml der Benzolschicht verwirft man, filtriert die Benzolschicht und mißt die Extinktion in einer 1 cm-Zelle bei 565 nm gegen Benzol .— *Thallium.* Man behandelt die Probe ebenso oder nimmt einen aliquoten Teil der für die Antimonbestimmung bereiteten Lösung und engt auf 1 ml ein. Die erkaltete Lösung versetzt man mit 10 ml Salzsäure (1:9) und 1 ml gesätt. Bromwasser und erhitzt einige Minuten auf 80—90° C, um das überschüssige Brom zu vertreiben. Man kühlt auf 25 ± 0,5° C ab, bringt die Lösung in einen Scheidetrichter, spült mit 10 ml Salzsäure (1:9) nach, gibt 2 ml Rhodamin B-Lösung und 1 ml Butylcellosolve hinzu, extrahiert mit 15 ml Benzol und arbeitet für die colorimetrische Messung weiter wie oben beschrieben. Mit den Reagentien werden Blindwerte ermittelt. Die Eichkurven werden mit Sb- bzw. Tl-Lösungen bekannten Gehalts (0—15 bzw. 20 μg) aufgenommen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1680—1682 (1959). Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill, N. J. (USA). G. Denk

Die Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff in Titanproben mit Hilfe eines besonderen kondensierten Vakuumfunkens behandeln J. Romand, G. Ballofet und B. Vodar[1]. Die Verff. greifen dabei zurück auf Versuche mit Gleitfunken, die sie erfolgreich zur Bestimmung von Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff angewandt hatten. In der vorliegenden Arbeit werden die Gleitfunken ersetzt durch Kondensatorentladungen von 1—4 μF bei 20 kV, die durch schwache Hilfsfunken gezündet werden, mit *einer* Entladung alle 2 oder 4 sec. Die Besonderheit der Anordnung besteht darin, daß die Zündfunken in die obere Elektrode verlegt werden. Diese besteht aus einem achsialen Stift, der von einem davon isolierten Ring umgeben ist. Über die Isolation schlagen Gleitfunken von 0,1 μF, 20 kV über, die die erforderlichen Träger für die Hauptentladung liefern. Ring und Mittelstift dieser Zündelektrodenanordnung, die gleichzeitig als Kathode der Hauptentladung dienen, werden aus Stahl hergestellt. Als untere Elektrode werden Stifte von 2—3 mm ⌀ aus dem Analysenmaterial hergestellt, aus dem die darin enthaltenen Gase beim Übergang der Hauptentladung entweichen und angeregt werden. Der Elektrodenabstand beträgt etwa 23 mm. Eine Zone von etwa 4 mm über der unteren Elektrode, in der die wesentlichen Teile der Entladung liegen, steht in der Höhe des Spektrographenspaltes. Diese Anordnung liefert ausschließlich das Spektrum der unteren Elektrode, während Linien der oberen, gleichzeitig zur Zündung dienenden Elektrodenanordnung nicht erscheinen. Die ganze Apparatur wird in eine Entladungskammer eingebaut, die so weit evakuiert werden kann, daß die Restgase nur einen geringen Fehler bei der Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff in den Analysenproben ausmachen. Als analytisches Beispiel wird die Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff in 11 Titanproben mit Gehalten zwischen 0,02 und 1% O_2 und 0,002 und 0,6% N_2 behandelt. Zum Nachweis wurden Linien des 2—5fach ionisierten Sauerstoffs und Linien des 3- und 4fach ionisierten Stickstoffs im Spektralbereich von etwa 600—1250 Å mit entsprechenden Indium-Bezugslinien verwendet. Durch die gewonnenen Eichpunkte mit den Linien O III 835, O IV 790 und O V 760 Å wurden Ausgleichsgeraden gelegt; die Linie O VI 1032 Å liefert eine leicht

gekrümmte Eichkurve. Für Stickstoff fanden sich keine geeigneten Bezugslinien, deshalb tragen die Verff. unmittelbar die optische Dichte gegen den Logarithmus der Konzentration auf und erhalten geradlinige Eichkurven für die Linien N IV 765 und N V 1239 Å. Die Fehlergrenze der Bestimmungen beträgt etwa 30%.

[1] Spectrochim. Acta (London) **1959**, 454—460. Centre Nat. Rech. Sci., Bellevue (Frankreich). J. VAN CALKER

Die Bestimmung spurenförmiger Verunreinigungen in Zirkoniummetall durch ein spektrochemisches Verfahren in „point-to-plane"-Anordnung behandeln R. F. FARRELL, G. J. HARTER und R. M. JACOBS[1] in einer Arbeit, die wegen der Verwendung des Zirkoniums in Kernreaktoren besonderes Interesse findet. Für die Untersuchung werden flache Metallstücke aus dem Analysenmaterial herausgeschnitten. Als Gegenelektrode dient ein Graphitstift mit halbkugelförmiger Kuppe von 6,4 mm ⌀. Zur Anregung wird ein Wechselstrombogen von 1,5 Amp., 110 V mit einer Kapazität von 0,0025 μF und 1 Ω Vorwiderstand verwendet. Der Elektrodenabstand der Analysenstrecke beträgt 4 mm. Zur Zündung dient eine Hochfrequenzentladung von 5 Amp. HF-Strom, die über eine Hilfsfunkenstrecke von 4 mm Abstand mit 2 Durchschlägen je Halbperiode eingekoppelt wird. Belichtungszeit ist 50 sec, Vorfunkzeit 10 sec. Zur Aufnahme der Spektren dienen ein 3,4 m-Gitterspektrograph von Jarrell-Ash und ein großer Quarz-Littrow-Spektrograph von Hilger. Folgende Elemente wurden in Zirkonium und Zirkoniumlegierungen bestimmt und folgende Nachweislinien benutzt: Al 3082,2; B 2497,7; Cd 2288,0; Co 3453,5; Cr 2862,6 und 2687,1; Cu 3274; Fe 2727,5 und 2501,1; Hf 2820,2; Mg 2802,7; Mn 2605,7; Mo 2816,2; Ni 3002,5 und 2992,6; Pb 2833,1; Si 2516,1; Sn 2495,7; Ti 3349,0 und 3361,2; W 4008,8 und V 2908,8. Zur quantitativen Bestimmung dienten die Zr-Bezugslinien 2944,9, 2538,0, 3275,6, 2820,6 und 4007,6. Die Konzentrationsbereiche sind für B und Cd 0,5—5 ppm, Mg 5—25 ppm, Fe und Hf 100—1500 bzw. 100—1000 ppm. Alle anderen liegen im Bereich von etwa 10 bis etwa 350 ppm. Der prozentuale Fehler wird zu $\pm$ 5% angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **431**, 1550—1554 (1959). Westinghouse Electric Corp., Pittsburgh, Pa. (USA). J. VAN CALKER

Eine Ionenaustauschmethode zur Bestimmung von Kupfer- und Eisenbeimengungen in Arsen beschreiben L. N. ROZANOVA und G. A. KATAEV[1]. As^{+5}, Cu^{+2} und Fe^{+3} werden an einer Kationitsäule ausgetauscht, aus der sich Cu^{+2} und Fe^{+3} eluieren und im Eluat polarographisch bestimmen lassen, wenn man als Eluat und Grundelektrolyt ein Lösungsgemisch verwendet, das 0,5 m an Seignettesalz und 0,5 m an Ammoniak ist. Polarographiert wird für Kupfer von —0,2 bis —0,8 V, für Eisen (nach Zusatz von 5 Tr. 0,5%iger Gelatinelösung) von —1,2 bis —1,8 V. Die Stufenhöhen sind den Konzentrationen proportional. Um auch kleine Mengen Kupfer und Eisen (10^{-3}%) bestimmen zu können, wird als Eluat eine Lösung benutzt, die 1 m an Seignettesalz und 2 m an Ammoniak ist und die gleichzeitig auch als Grundelektrolyt dient. Das Verfahren ist zur Bestimmung von Beimengungen im technischen Arsen anwendbar, das mit Salpetersäure gelöst wird.

[1] Ž. prikl. Chim. **32**, 2574—2575 (1959). [Russisch.] Kujbišev-Univ. Tomsk (UdSSR). O. GAUTSCH

Über die Spektralanalyse von Beimengungen in Chrom berichten E. V. LIFŠIC und N. I. BUGAEVA[1]. Ihre Methode ist für Spektrographen mit geringerer Auflösung genügend genau. Es wird festgestellt, daß Cd, Bi, Pb, Sn und Sb innerhalb von 5—20 sec schneller auf der Analysenelektrode verdampfen als die Grundsubstanz.

Al, Fe, Si, Ni und Mg weisen eine ähnliche Verdampfungsgeschwindigkeit im Bogen auf wie das Chrom. Gearbeitet wird mittels Standardproben, die als Grundmasse Chromoxyd enthalten, und bis zu höchstens 10^{-4} % Beimengungen. Die Arbeitsweise unterscheidet sich nicht von der bei Spektralanalysen üblichen Methode dreier Standarde. Die erhaltenen Werte werden mit Rücksicht auf eine Blindprobe korrigiert. Fe, Al, und Si können mit einer Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-3}$ % bestimmt werden, bei größerer Reinheit der Standardprobe mit $2 \cdot 10^{-3}$ %. Als die zur besten Anreicherung der schwerer verdampfbaren Elemente benötigte Temperatur wird 1500° C angegeben. Bei dieser Temperatur erhält man die stärksten Linienintensitäten. Der mittlere wahrscheinliche Fehler beläuft sich auf rund 12%.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 952—954 (1959) [Russisch]. Physik.-technisches Inst. d. Akad. Wiss., Ukrain SSR. O. Gautsch

Eisen, Stahl. Vl. Jánosiková, J. Jánosik und M. Kovařík[1] berichten über die *Spektralanalyse als Ergänzung der Methode von N. A. Tananaev*, bei der die Analysenbestandteile colorimetrisch identifiziert werden, während die Verff. hierfür ein spektrochemisches Verfahren anwenden. Zur Probenahme wird auf eine kleine mit einem PVC-Röhrchen abgegrenzte Fläche des gereinigten Analysenmaterials (z. B. *Stahl*), 0,02 ml verd. Salpetersäure aufgebracht, die nach 10 min in ein Meßglas übertragen und auf 1 ml aufgefüllt wird. Zur Analyse wird die Lösung mit rotierendem Graphiträdchen in die Analysenstrecke gebracht und im ungesteuerten kondensierten Funken mit 12 kV, 0,8 mH, 3000 pF angeregt. Analysenlinien sind Si 2516/Fe 2518, Mn 2933/Fe 2929, Cr 2963/Fe 2872, Ni 3415/Fe 3413, V 3111/Fe 2813 und Mo 2816/Fe 3092 Å. Die relative Genauigkeit wurde durch Vergleich mit chemischen Bestimmungen zu 4,5% (Mn), 6,4% (Si), 4,5% (Cr), 4,2% (Mo) 3,5% (Ni) und 5% (V) ermittelt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 399—403 (1959). Gottwald Eisenwerke, Witkowitz u. Montanhochsch. Ostrawa (ČSR). J. van Calker

Mit der photoelektrischen Schnellanalyse von Stählen beschäftigen sich V. N. Vovk und I. G. Savič[1] an einem sowjetischen Vielkanal-Emissionsspektrographen. In wenig- und mittellegierten Stählen werden Ni, Si, Mo, Mn, Cr, V und W im Wechselstrombogen (1,6 A) bei 20 sec Vorfunkzeit und 45 sec Exposition bestimmt.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 969—970 (1959) [Russisch]. Werk „Dnjeprospecstali" O Gautsch

Die Bestimmung kleiner Mengen Bor in Stahllegierungen wird von J. Borrowdale, R. H. Jenkins und C. E. A. Shanahan[1] in den einzelnen Stufen, nämlich Aufschluß mit Schwefelsäure, Abdestillieren des Bors als Methylester und colorimetrische Bestimmung mit Curcumin genau überarbeitet. Die Analyse, mit der sich 0,002—0,1% Bor erfassen lassen, kann in der relativ kurzen Zeit von 3 Std durchgeführt werden. — *Arbeitsvorschrift.* Bei einem Borgehalt unter 0,02% wägt man 2,5 g der Probe ein, bei 0,01—0,05 g verwendet man 1 g und bei 0,04—0,1% 0,5 g. Man versetzt die Einwaage mit 20 ml 20%iger Schwefelsäure und erwärmt, nachdem die Reaktion ruhiger geworden ist, im Wasserbad auf 70° C. Wenn alles gelöst ist, spült man den Kühler mit 2 ml Wasser aus, filtriert durch ein vorher mit Säure und Wasser gewaschenes Papierfilter und wäscht mit 15 ml Wasser. Von 1 g Na_2CO_3 streut man eine kleine Menge über den Rückstand, verascht im Platintiegel, gibt den Rest der Soda dazu und schmelzt bei 1000° C. Nach dem Abkühlen extrahiert man mit 5 ml 20%iger Schwefelsäure, gibt die Lösung zum ursprünglichen Filtrat und verdünnt im Meßkolben auf 50 ml. 1 ml dieser Lösung pipettiert man in einen 100 ml-Destillationskolben, fügt 40 ml Methanol hinzu und destilliert so lange in 5 ml 0,1 n Natronlauge, die sich in einer Platinschale befinden, bis der Rückstand

noch 1 ml beträgt. Das Methanol dampft man unter Rühren mit einem Platindraht auf dem Wasserbad ab, versetzt den Rückstand mit 1 ml einer Lösung aus 6 g kristallisierter Oxalsäure, 80 ml Wasser und 20 ml Salzsäure (D 1,18) und 5 ml Curcuminlösung (0,1 g in 400 ml technischem Äthanol), dampft auf dem Wasserbad bei 55 ± 1° C zur Trockne ein und erwärmt, nachdem der HCl-Geruch verschwunden ist, noch 30 min weiter. Den Rückstand nimmt man mit einigen Millilitern einer Aceton-Wassermischung (1+1) auf und verdünnt im 50 ml-Meßkolben mit Aceton-Wasser zur Marke. Man mischt, filtriert durch ein trockenes, weitporiges Filter in eine 1 cm-Zelle und mißt die Extinktion bei 5400 Å (Ilford Nr. 605) gegen die Aceton-Wassermischung. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. — Die Eichkurve wird mit borfreiem Stahl aufgenommen, dem man bekannte Mengen Bor zusetzt. Man verwendet möglichst borfreies Glas, die Destillationsapparatur besteht aus Quarzglas. Die Geräte werden nur mit Salzsäure gewaschen und mit Wasser ausgespült. Mit einer neuen Apparatur werden zunächst 2—3 Blindbestimmungen durchgeführt.

[1] Analyst **84**, 426—433 (1959). Richard Thomas & Baldwins Ltd., Whitchurch Ayslebury, Bucks. (England). G. Denk

Die Bestimmung kleiner Mengen Zinn in Eisen und Stahllegierungen führt A. T. Williams[1] mit der Neutronenaktivierungsanalyse durch. Bei der Bestrahlung entsteht im wesentlichen das Isotop ^{121}Sn mit einer Halbwertszeit von 27 Std. Nach nehrmaliger Fällung mit H_2S unter Zusatz von Trägerlösungen wird die Aktivität des Rückstandes gemessen. 10^{-6} g Sn in 1 g Eisen lassen sich mit einem Fehler unter 10% bestimmen. Bei Stählen bis zu 10% Wolfram können 0,0001% Sn, bei höherem Wolframgehalt 0,001% Sn ermittelt werden. — *Ausführung.* Die Probe bestrahlt man 6 Std im Reaktor mit einer Intensität von 10^{12} Neutronen/cm^2/sec, läßt 24 Std abklingen und löst dann bei 65° C mit 10 ml 5 n Salzsäure und 2 ml Trägerlösung (10 mg Sn/ml). Man oxydiert mit Bromwasser, kocht, zentrifugiert, gießt vom Rückstand ab, gibt so viel Ammoniak hinzu, bis sich der Niederschlag eben wieder löst, sättigt mit H_2S und zentrifugiert wieder. Den Rückstand löst man in 1 ml Salzsäure, oxydiert mit Bromwasser, zentrifugiert, sättigt die Lösung wieder mit H_2S und zentrifugiert. Man löst den Rückstand in 1 ml Salzsäure, versetzt tropfenweise mit einem geringen Überschuß an Bromwasser, ferner mit je 4 Tr. Trägerlösungen (10 mg Cu, Sb bzw. Mo/ml) und je 0,5 ml Schwefelsäure und Flußsäure. Man verdünnt auf 10 ml, leitet 2—3 min Schwefelwasserstoff ein und zentrifugiert. Zur Lösung gibt man 1 ml Jodwasserstoffsäure, kocht 1 min, sättigt mit H_2S und zentrifugiert. Die Lösung versetzt man mit 1 ml Trägerlösung mit 5 mg La/ml, rührt um und zentrifugiert. Man gibt zur Lösung 10 ml gesätt. Borsäurelösung, sättigt mit H_2S, zentrifugiert und wiederholt mit dem Rückstand die gesamte Säure-Sulfidbehandlung. Dann löst man den Niederschlag in 1 ml Salzsäure und überschüssigem Bromwasser, verdünnt auf 15 ml, gibt 1 ml Trägerlösung (10 mg Fe/ml) und einen Überschuß an 10 n Natronlauge hinzu, kocht und zentrifugiert. Die Lösung säuert man mit Salzsäure eben an, sättigt mit Schwefelwasserstoff, filtriert durch ein Whatman-Filter Nr. 40 und wäscht den Rückstand mit H_2S-Wasser, Äthanol und Äther. Möglichst viel des getrockneten Niederschlags verglüht man vorsichtig im Porzellantiegel, rührt ihn mit Äthanol zu einem Brei an, bringt ihn auf eine gewogene Aluminiumrinne, trocknet bei 110° C, wägt und mißt die Aktivität in 24stündigen Intervallen. Die Werte erhält man durch Vergleich mit Standardpräparaten. Zu deren Darstellung löst man 2 mg Sn in Salzsäure, verdünnt auf 100 ml und verfährt mit geeigneten Anteilen wie oben beschrieben.

[1] Analyst **84**, 433—436 (1959). Nat. Phys. Lab., Teddington, Middlesex (England). G. Denk

Zur amperometrischen Bestimmung von Molybdän in Stahl empfehlen S. K. Čirkov und L. S. Studenskaja[1] die Titration mit Bleiacetat unter Verwendung von *zwei* Platinelektroden. Die Titration wird in Acetatpufferlösung bei p_H 4—6 durchgeführt, die angelegte Spannung beträgt 1,6 Volt, die Anode soll mindestens 10—12 mm, die Kathode mindestens 2 mm lang sein. Die nach diesem Verfahren erzielten Analysenergebnisse weisen sehr kleine Standardabweichungen auf ($< 0{,}05\%$) und stimmen auch gut mit nach anderen Methoden erhaltenen Werten überein. — *Arbeitsvorschrift. a) Ferromolybdän.* 0,1—0,2 g werden unter Erwärmen in Salpetersäure (1:3) gelöst und mit Ammoniak (1:1) bis zum ersten Auftreten eines Eisenhydroxydniederschlags versetzt. Dann gibt man zu der Lösung 10 ml einer 5%igen Lösung von Natrium- oder Ammoniumfluorid und soviel Ammoniak, daß ein weißer Niederschlag des Eisenhexafluorokomplexes zu beobachten ist. Man läßt abkühlen und füllt auf 250 ml auf. Von dieser Auffüllung versetzt man 25 ml mit 10 ml 20%iger Natriumacetatlösung sowie 1—2 Tr. Methylrotlösung und versetzt mit Essigsäure bis zur Orangefärbung des Indicators. Das Volumen soll jetzt 55—60 ml betragen. Man titriert in der oben angegebenen Weise mit einer Bleiacetatlösung (1 g Pb/l). Nach der Titration wird der an der Anode abgeschiedene PbO_2-Belag mit Salzsäure (1:1) entfernt. *b) Wolframfreier Stahl.* 1—2 g Stahl werden in 30—60 ml Salpetersäure (1:3) oder Salzsäure gelöst. (Zur Oxydation des zweiwertigen Eisens muß im letzteren Falle die Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt werden.) Die heiße Lösung wird mit 30%iger Natronlauge neutralisiert, nach Zusatz von 50—80 ml heißer 30%iger Natronlauge aufgekocht und auf 250 bis 500 ml aufgefüllt. Vom Filtrat der Auffüllung werden 25—50 ml mit 10 ml 20%iger Natriumacetatlösung versetzt und mit Salzsäure (1:1) oder Essigsäure angesäuert. Dann wird wie unter a) titriert.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1034—1036 (1959) [Russisch]. Inst. f. Schwarzmetalle und Staatsuniv. Uralsk (UdSSR). H. Wunderlich

Einen kritischen Überblick über die chemischen Methoden zur Bestimmung der Verunreinigungen im Elektrolytnickel und empfehlenswerte Bestimmungsverfahren geben T. R. Andrew und C. H. R. Gentry[1]. Der Anteil an Fremdmetallen beträgt im Durchschnitt: 0,01% Al, 0,02% C, Spuren Cr, 0,05% Co, 0,01% Cu, 0,07% Fe, 0,07% Mg, 0,02% Mn, 0,001% P, 0,03% Si, 0,003% S, 0,01% Ti, W und Zn sind meist nicht vorhanden. Auf Grund ihrer Untersuchungen empfehlen sie folgende *Arbeitsweisen: Aluminium.* (0,001—0,1%). Man löst 50 mg Nickel in 2 ml Salpetersäure (1:1), verdünnt auf 30 ml, kocht 5 min und gibt in der Kälte Ammoniak (1:1) hinzu, bis der blaue Nickelkomplex gebildet ist. Dann versetzt man mit 5 ml 15%iger KCN-Lösung, erwärmt auf 50° C, fügt 5 ml 10%ige Na_2S-Lösung hinzu und nach 3 min 2 g festes Ammoniumsulfat, verdünnt auf 50 ml und schüttelt 3 min mit 10 ml einer 1%igen Lösung von Oxin in Chloroform. Nach Zugabe von 5 ml 0,05%iger ÄDTA-Lösung schüttelt man noch einmal 3 min, läßt die untere Schicht in ein trockenes Gefäß, welches 1 g Na_2SO_4 enthält, fließen, schüttelt kräftig und mißt die Extinktion bei 400 nm in einer 1 cm-Zelle. Ist der Mg-Gehalt $< 0{,}05\%$, so erübrigt sich die Behandlung mit ÄDTA. — *Kohlenstoff.* Die Bestimmung wird so vorgenommen wie bei Stählen. — *Chrom* (bis zu 0,01%). Man löst 100 mg des Metalls in 2 ml Salpetersäure (1:1), dampft nahe zur Trockne ein, versetzt mit 25 ml 0,4 n Schwefelsäure und 10 ml 0,4%iger $KBrO_3$-Lösung, kocht 5 min und filtriert wenn nötig. Dann gibt man 10 ml 20%ige Ammoniumsulfatlösung hinzu, kocht 30 min, wobei man das Volumen zwischen 35 und 40 ml konstant hält, kühlt ab, versetzt mit 5 ml einer 5%igen Lösung von Phenol in 5%iger Essigsäure und 5 ml 0,25%iger Diphenylcarbazidlösung in Aceton und verdünnt im Meßkolben auf 50 ml. Die Lichtabsorption mißt man in einer 4 cm-Zelle bei 540 nm gegen Wasser. —

Kobalt. Man löst 100 mg der Probe in 2 ml Salpetersäure (1:1), dampft zur Trockne ein, gibt 2 ml Salzsäure hinzu und dampft wieder ein. Den Rückstand löst man in 10 ml Wasser, führt das Nickel mit Ammoniak (1:1) in den Amminkomplex über und tropft Salzsäure (1:1) hinzu, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Man verdünnt auf 25 ml und versetzt unter Umschütteln mit 5 ml 50%iger NH_4SCN-Lösung, 10 ml 1%iger NH_4F-Lösung, 10 ml 0,1%iger Tetraphenylarsoniumchloridlösung und nach $^1/_2$—1 min mit 10 ml Chloroform, schüttelt 1 min und läßt die untere Schicht in einen 25 ml-Meßkolben fließen. Die andere Schicht behandelt man noch einmal in gleicher Weise mit Tetraphenylarsoniumchlorid und Chloroform und füllt die vereinigten Extrakte mit Chloroform zur Marke auf. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 mißt man die Lichtabsorption bei 620 nm bis 0,25% Co in einer 4 cm-Zelle und bis 1% Co in einer 1 cm-Zelle. — *Kupfer* (bis zu 0,2%). Man löst 0,25 g in 10 ml Salpetersäure (1:1) und 10 ml Phosphor-Schwefelsäure (3:3:14), raucht ab, nimmt mit wenig Wasser auf und verdünnt im Meßkolben auf 50 ml. 10 ml dieser Lösung versetzt man mit 1 g Hydroxylammoniumchlorid, erwärmt 5 min auf dem Dampfbad, kühlt rasch ab und gibt 10 ml einer Lösung aus 40 g Citronensäure und 50 ml konz. Ammoniak in 100 ml hinzu. Unter Nachwaschen mit möglichst wenig Wasser bringt man die Lösung in einen Scheidetrichter, schüttelt 2 min mit 10 ml 0,05%iger 2,2′-Dichinolyllösung in Amylalkohol, filtriert die alkoholische Schicht in eine 1 cm-Küvette und mißt die Extinktion bei 545 nm gegen Wasser. — *Eisen* (bis zu 0,2%). Man löst 25 mg Nickel in 1 ml Salpetersäure (1:1) und 2 ml Salzsäure, bringt zur Trockne und nimmt mit 10 ml 1%iger Salzsäure auf. Man filtriert in einen 100 ml-Meßkolben, versetzt unter jedesmaligem Umschütteln mit 5 ml 10%iger Hydrazinhydrochloridlösung, 25 ml 1%iger Nitroso-R-salzlösung und 10 ml einer 1 m Essigsäure-1 m Ammoniumacetatpufferlösung und nach 30 min mit 10 ml 2%iger ÄDTA-Lösung, füllt zur Marke auf und mißt die Extinktion in einer 4 cm-Zelle bei 720 nm. — *Magnesium* (bis zu 0,14%). Nach Auflösen von 25 mg der Probe in 2 ml Salpetersäure (1:1) und 2 ml Salzsäure (1:1) dampft man zur Trockne ein, löst mit 10 ml Wasser, versetzt mit 10 ml Pufferlösung (60 ml Ammoniak + 10 g NH_4Cl im Liter) und 10 ml 2,5%iger KCN-Lösung und kocht 1 min. Nach dem raschen Abkühlen fügt man 2 ml 0,05%ige Lösung von Eriochromgrau 3 BL 200%ig hinzu und verdünnt im Meßkolben auf 50 ml. Wenn nötig zentrifugiert man. Die Lichtabsorption mißt man bei 520 nm in einer 4 cm-Zelle gegen eine Blindprobe. — *Mangan* (bis zu 0,2%). Man löst 0,25 g in 20 ml Salpetersäure (1:1) und 35 ml Phosphor-Schwefelsäure (3:3:14), kocht 2 min, gibt 10 ml einer 5%igen Lösung von Kaliumperjodat in Salpetersäure (1:5) hinzu und kocht 5 min. Ist der Mn-Gehalt klein, so läßt man 30 min auf dem Sandbad stehen. Die erkaltete Lösung verdünnt man im Meßkolben auf 100 ml, stellt 20 ± 2° C ein und füllt eine 4 cm-Küvette damit. Zur restlichen Lösung tropft man 1%ige $NaNO_2$-Lösung, bis die Permanganatfarbe verschwunden ist, gibt noch 1 Tr. Überschuß hinzu und verwendet die Lösung als Vergleichsprobe für die colorimetrische Messung bei 520 nm. — *Phosphor* (bis zu 0,015%). Man löst 0,25 g in 10 ml Salpetersäure (1:1), verkocht die nitrosen Gase, verdünnt mit 5 ml H_2O, filtriert und wäscht mit 10 ml warmem Wasser. Die Lösung erwärmt man auf 80° C, fügt 25 ml Ammonium-Vanadat-Molybdatlösung (siehe unten) hinzu, kühlt auf 20° C ab, verdünnt auf 80 ml und schüttelt 3 min mit 12 ml Isoamylalkohol. Nach 5 min mißt man in der organischen Phase die Extinktion bei 425 nm in einer 4 cm-Zelle. Zur Darstellung des Reagenses löst man 1 g Ammoniumvanadat in 300 ml H_2O, gibt langsam 140 ml konz. Salpetersäure und 40 g Ammoniummolybdat in 400 ml H_2O hinzu und verdünnt zum Liter. — *Silicium* (bis zu 0,10%). Man löst 250 mg der Probe in 16 ml Salpetersäure (1:1), der man bei Anwesenheit von Wolfram 5 ml 1%ige Phosphorsäure zusetzt, verdünnt mit 100 ml Wasser, kocht 5 min, kühlt ab und verdünnt im Meßkolben auf 500 ml.

25 ml versetzt man in einem trockenen Becherglas unter gutem Durchmischen mit 10 ml 4%iger Oxalsäurelösung, 5 ml einer reduzierenden Lösung aus 1,5 g Mohrschem Salz, 0,5 g Ammoniumeisen(III)-sulfat und 1 ml Schwefelsäure (1:1) in 100 ml und 10 ml 2,5%iger Ammoniummolybdatlösung. Zu weiteren 25 ml der Lösung gibt man zunächst nur 10 ml 2,5%ige Ammoniummolybdatlösung, läßt 20 min bei 25 ± 2° C stehen und gibt weiter unter Umschütteln 10 ml 4%ige Oxalsäure und 5 ml der reduzierenden Lösung hinzu und mißt die Extinktion der beiden Lösungen bei 810 nm in 4 cm-Zellen gegen Wasser. Aus der Differenz der beiden Messungen erhält man den Siliciumgehalt. — *Schwefel* (bis zu 0,02%). Man löst 0,5 g Probe in 25 ml Salzsäure (1:1), die 1% $SnCl_2$ enthält, erhitzt zum Sieden und spült den entwickelten H_2S mit N_2 in 10 ml einer Lösung, die in 100 ml 5 mg $CdCl_2$, 1,06 g NH_4Cl, 8 ml Ammoniak und 1 ml 0,5%ige Gelatinelösung enthält. Die Abnahme des Cadmiumgehalts wird polarographisch ermittelt, wobei zum Vergleich die reine Absorptionslösung dient. — *Titan* (bis zu 0,1%). Die Lösung von 0,1 g der Probe in 2 ml Salpetersäure (1:1) versetzt man mit 5 ml $FeCl_3$-Lösung (5 mg Fe) und 50 ml Ammoniak (1:10), erhitzt zum Sieden, filtriert, wäscht 2mal mit je 10 ml Ammoniak (1:10), löst den Rückstand mit 2mal 5 ml Schwefelsäure (1:3) und wäscht mit Wasser nach. Zur Lösung gibt man 5 ml 5%ige Hydroxylammoniumchloridlösung, erhitzt 5 min auf 90° C, stellt in der Kälte mit Ammoniak (1:1) p_H 3 ein (Indicatorpapier), fügt 20 mg Ascorbinsäure und 5 ml 4%ige wäßrige Tironlösung hinzu und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. Man colorimetriert in einer 4 cm-Zelle bei 405 nm gegen eine Blindlösung. — *Wolfram.* Man löst 0,25 g in 5 ml Salpetersäure (1:1), dampft 2mal mit je 5 ml konz. Salzsäure zur Trockne ein, versetzt mit 10 ml 10%iger Citronensäure, macht mit Ammoniak (1:1) gegen Phenolphthalein eben alkalisch und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. Je 5 ml pipettiert man in zwei 50 ml-Meßkolben, gibt zu jeder Lösung 16 ml Salzsäure, 1 ml frisch bereitete 20%ige $SnCl_2$-Lösung in Salzsäure (1:1) und nach dem Abkühlen 2 ml Zinnamalgam (siehe unten). Man schüttelt 3 ± 1/2 min, gibt zur einen Lösung 5 ml 1%ige KSCN-Lösung und füllt beide Kolben mit Wasser zur Marke auf. Die Extinktion der beiden Lösungen mißt man bei 400 nm in einer 4 cm-Zelle (bis 1% W) oder 1 cm-Zelle (bis 4% W). Aus der Differenz der beiden Ablesungen erhält man den Gehalt an W. Zur Darstellung des Zinnamalgams erwärmt man 10 g Zinn einige Minuten mit 50 ml Quecksilber und 10 ml Salzsäure (1:1). Das Reaktionsprodukt bewahrt man unter Salzsäure (1:9) bei Gegenwart von etwas festem Zinn auf. — Bei allen Bestimmungen wird mit den Reagentien ein Blindwert ermittelt. Mit Lösungen bekannten Gehalts werden Eichkurven aufgestellt. — Für die Bestimmung von 0,001% Zink, die im Elektrolytnickel vorliegen können, ist noch keine voll befriedigende Methode bekannt.

[1] Metallurgia (Manchr.) **60**, 27—30, 69—72, 121—124 u. 173—176 (1959). The Mullard Radio Valve Co., Ltd., Mitcham Junction. G. Denk

Die Bestimmung der Borsäure in einem Nickelelektrolyt kann nach A. I. Lazarev und V. I. Lazareva[1] geschehen, indem man die Probe mit einem Kationenaustauscher in der Na-Form schüttelt und im Filtrat die Borsäure titriert. Bei Verwendung des sowjetischen Kationits KB-4 p werden bei $p_H \sim 7$ Cu, Mg, Ca, Ni zu mehr als 99% ausgetauscht, die 3-wertigen Metalle (Fe^{III}, Al) fallen als Hydroxyde aus, im Elektrolyt vorhandenes Na stört nicht. — *Ausführung.* 3—5 ml des Nickelelektrolyten, die nicht mehr als 100 mg Ni enthalten, werden im 100 ml-Meßkolben mit 20 ml Wasser und 2 Tr. Methylrotindicator versetzt und tropfenweise mit 2%iger Natronlauge bis zum Farbumschlag nach Gelb neutralisiert. Dann gibt man 5 g lufttrockenen Kationit und Wasser bis fast zur Marke zu, schüttelt wiederholt, ergänzt nach 10 min bis genau zur Marke und filtriert durch ein trockenes Filter. Die ersten Anteile des Filtrates werden entfernt, in weiteren 50 ml Filtrat

erfolgt die Borsäurebestimmung wie üblich nach der Mannitmethode. Die Resultate sind auf etwa 1—2% (rel.) genau.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1301 (1959) [Russisch]. Landwirtschaftl. Inst. Akmolinsk (UdSSR). O. Gautsch

Eisenminerale, Pigmente. Die Rundfilterchromatographie nach G. Venturello und A. M. Ghe[1] wird von E. Bovalini und M. Piazzi[2] zum *Nachweis und zur Bestimmung geringer Mengen verschiedener Metalle*, wie *Al, Mn, Cu, Co, Ni, Ti, Zn in Eisenmineralien (Kiesabbränden, natürlichen Oxyden* usw.*), in geglühten Eisenhydroxyden* oder z. B. in *Pigmenten* abgewandelt und ergänzt. — *Ausführung.* Als Entwicklungskammer empfiehlt sich die Verwendung eines Früling-Schultz-Exsiccators mit einem inneren Durchmesser von 20 cm. In die Mitte des Bodens stellt man ein Gefäß mit 15 ml Inhalt mit einem den inneren Rand des Exsiccators um 1—2 mm überragenden Glasstempel. An diesem befestigt man senkrecht einen Filterpapierstreifen von 1,5 mm Breite. Eine Scheibe aus Whatman-Papier Nr. 1 (20 cm ⌀) legt man so auf, daß man sie in der Mitte mit dem Papierstreifen des Glasstempels unterstützt und mit einem umgedrehten Uhrglas am Rande des Exsiccators festhält und abschließt. Das Lösungsmittel wird dem Rundfilter durch den Papierstreifen zugeführt. Die Filterpapierscheibe bleibt so unversehrt. Nach der chromatographischen Entwicklung legt man das getrocknete Chromatogramm zwischen zwei Plexiglasscheiben gleichen Durchmessers, die durch eine zentrale Schraube und seitliche Federn zusammengehalten werden. Eine dieser Scheiben trägt einen Sektorenausschnitt ($^1/_4$ oder $^1/_6$ des Umfangs). Auf diese Weise ist es möglich, nacheinander durch Drehen der Scheibe jeweils 4 oder 6 Sektoren der Scheibe ohne Zerteilung mit entsprechenden Reagentien zu besprühen und das Chromatogramm rascher sichtbar zu machen. Zum Entwickeln verwendet man ein Gemisch von n-Butanol, Äthylacetat und konz. Salzsäure (D 1,18—1,19) im Verhältnis von 45:45:10 Vol.-T., von dem man zur besseren Sättigung der Atmosphäre 20 ml in einem Gefäß in den Chromatographierraum gibt. Die Laufzeit (bis zur Erreichung des Randes der Papierscheibe) beträgt 24—28 Std. Zur *quantitativen Bestimmung* stellt man eine Reihe von Vergleichschromatogrammen mit Lösungen verschiedener Konzentration (0,005—1%) an den entsprechenden Kationen stets in Gegenwart der gleichen prozentualen Eisenmenge her. Von diesen Lösungen trägt man immer jeweils 0,1 ml auf den Startpunkt auf. Nach der chromatographischen Trennung erfolgt die Auswertung mit Hilfe von bekannten Farbreaktionen der einzelnen Metalle. Zwischen der Höhe einer Bande und dem Logarithmus der prozentualen Konzentration besteht eine lineare Beziehung mit einer Ungenauigkeit in der Größenordnung von ± 0,1% (graphische Darstellungen im Original). — *Vorbereitung der Proben.* 5 g der Substanz werden bei 450—500° C bis zur Gewichtskonstanz erhitzt und mit 30 ml konz. Salzsäure unter Zusatz einiger Kaliumchloratkristalle behandelt. Man bringt auf dem Sandbad zur Trockne, nimmt mit 20 ml verd. Salzsäure (1:1) auf und dampft erneut ein. Nach Aufnahme mit der gleichen verd. Salzsäure füllt man im Meßkolben zu 25 ml auf. Zur Chromatographie benutzt man 0,1 ml dieser Lösung. Etwa vorhandenen Rückstand des Aufschlusses behandelt man mit Flußsäure zur Kieselsäurebestimmung. Man schließt durch langsames Schmelzen mit der 10fachen Gewichtsmenge Kaliumhydrogensulfat binnen 15 min auf. Der Rückstand wird in wenig verd. Salzsäure gelöst und auf 2 ml gebracht. 0,1 ml davon dient zur Durchführung einer zweiten Chromatographie, bei der etwa vorher ungelöst gebliebene Stoffe gefunden werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 261 (1952); vgl. diese Z. **141**, 131 (1954). — Ann. Chimica **44**, 960 (1954); vgl. diese Z. **149**, 436 (1956). — [2] Ann. Chimica **49**, 1075—1081 (1959). Accad. Navale, Livorno u. Univ. Siena (Italien). H. Freytag

Zur Bestimmung von MgO und SiO_2 in Magnesiumtrisilicat und calciniertem Magnesit geben F. Hobson und W. H. Stephenson[1] folgende *Arbeitsvorschrift: Magnesiumtrisilicat.* 0,5 g der Probe werden in einem 150 ml-Becherglas mit 5 ml Wasser und 10 ml 60%iger Perchlorsäure bis zum starken Rauchen erhitzt. Dann legt man ein Uhrglas auf und erhitzt noch 3 Std. Nach dem Abkühlen wird mit 30 ml Wasser verdünnt, in einen 250 ml-Meßkolben filtriert, mit heißem Wasser (etwa 200 ml) nachgewaschen und schließlich zur Marke aufgefüllt. — Die *Bestimmung von Siliciumoxyd* wird im Rückstand auf dem Filter wie in der Britischen Pharmakopöe angegeben, durchgeführt. — Zur *Bestimmung von Magnesiumoxyd* versetzt man 100 ml des Filtrates mit 10 ml Ammoniakpufferlösung (13,5 g NH_4Cl in 130 ml. konz. Ammoniak gelöst und auf 200 ml verdünnt) sowie einige Tropfen 0,5%iger äthanolischer Solochrom Schwarz-Indicatorlösung und titriert mit 0,05 m ÄDTA-Lösung auf Blau. — *Calcinierter Magnesit.* 2 g der Probe behandelt man mit 10 ml Wasser und 20 ml 60%iger Perchlorsäure wie oben, erhitzt jedoch nur 45 min. Das Filtrat wird auf 1 l aufgefüllt. Die *Summe von Calcium und Magnesium* bestimmt man in 25 ml durch Titration wie bei Magnesium (Verbrauch *a* ml). Dann neutralisiert man 100 ml des Filtrates mit 1 n Natronlauge gegen Lackmus, gibt 15 ml Diäthylamin, 50 ml Wasser und 6 Tropfen Calcon-Indicatorlösung (0,2 g in 50 ml techn. Äthanol) hinzu und titriert mit 0,05 m ÄDTA-Lösung auf Blau (Verbrauch *b* ml). Die Gehalte berechnet man nach $CaO\text{-}\% = b \cdot 1000 \cdot 56{,}08 \cdot 100/\text{Einwaage} \cdot 100 \cdot 20$; $MgO\text{-}\% = (a - b/4) \cdot 1000 \cdot 40{,}32 \cdot 100/\text{Einwaage} \cdot 25 \cdot 20$.

[1] Analyst **84**, 520—521 (1959). Boots Pure Drug Co. Ltd., Beeston, Nottingham (England). Margot Zimmermann

Bodenuntersuchung. *Zur Feuchtigkeitsbestimmung nach der Acetylen-(Carbid-) Methode* haben T. Kozerski und Z. Łada[1] eine Bombe konstruiert, die besonders für die Untersuchungen von *Böden unter Feldbedingungen* geeignet ist. Der Stahlkörper der Bombe (60 × 180 mm) setzt sich aus zwei Teilen zusammen, die mit Hilfe eines Bajonettverschlusses leicht durch Drehen um 30° C zu trennen und zu verbinden sind; die Abdichtung der zusammengesetzten Teile erfolgt mittels eines Gummiringes. Außerdem ist die Bombe mit einem 5 atü-Manometer und mit einer Ablaßröhre zum Druckausgleich mit der Atmosphäre versehen. Die Manipulation und die Reinigung der Bombe sind sehr einfach und rasch. — Die Eichung der Bombe muß für jede benutzte Carbidsorte wiederholt werden. Dazu wird das handelsübliche Calciumcarbid nach gutem Zerreiben durch ein 0,4 mm-Sieb gesiebt und die erhaltene Siebfraktion dann in je 5 g-Mengen in Glasampullen eingefüllt. Die Ampullen werden vor dem Zuschmelzen über Nacht im Exsiccator über Silicagel stehengelassen. Die Eichung erfolgt mit trockenem Sand, der mit bekannten Mengen Wasser angefeuchtet wird und dann in der geschlossenen Bombe mit CaC_2 aus der zerbrochenen Ampulle durch Schütteln in Berührung gebracht wird. Die nach Abkühlung der Bombe auf Raumtemperatur abgelesenen Druckangaben bilden im Koordinatensystem „Gramm Wasser — Atm. Druck (atm)" eine Gerade, die durch den Koordinatenursprung geht. — Die Resultate dieser Methode stimmen mit den Ergebnissen des üblichen Trocknungsverfahrens ausreichend genau überein.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 379—383 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. Chem., Warszawa (Polen). M. Hřivnáč

Die komplexometrische Bestimmung kleiner Mengen Magnesium neben viel Calcium (1:10 — 20) in Bodenproben führt P. Lefèvre[1] mit zwei verschieden konzentrierten ÄDTA-Lösungen gegen Murexid bzw. Eriochromschwarz T als Indicator aus. Zunächst wird das Calcium mit einer 0,02 n ÄDTA-Lösung gegen Murexid annähernd bestimmt. In einer zweiten Titration mit der gleichen Menge

wird etwas weniger 0,02 m ÄDTA-Lösung zugegeben, als bis zum Umschlag verbraucht wurde und dann mit einer 10fach verdünnteren Lösung zu Ende titriert. Für die Bestimmung des Magnesiums wird von den beiden ÄDTA-Lösungen so viel zugegeben, wie bei der Calciumbestimmung verbraucht wurde und dann mit 0,002 n ÄDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T titriert. An Stelle von *Murexid* kann auch *Calcon* verwendet werden, zusammen mit Diäthylamin als Puffer. — *Analysenvorschrift.* Aus dem Auszug der Bodenprobe entfernt man Si, Al, Fe, Mn, P und Ammoniumsalze in üblicher Weise. Den Rückstand, der K, Ca, Na und Mg enthält, nimmt man mit 25 ml 0,2 n Salzsäure auf, filtriert, wäscht mit heißem Wasser und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. Zu 10 ml dieser Lösung gibt man 10 ml Wasser, 2 ml 10%ige Kalilauge und 20 mg einer Mischung aus 50 g NaCl und 1 g Murexid; der p_H-Wert muß nun mindestens 12 betragen. Man titriert das Calcium mit 0,02 n ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag nach Violett. Es empfiehlt sich, die Farbänderung photoelektrisch mit Ilford Filter 603 (500 nm) zu verfolgen. Zur genauen Bestimmung titriert man einen aliquoten Teil zunächst ebenso, beendet aber die Zugabe der Maßlösung rund 1 ml vor dem Umschlagspunkt (ganzzahlige Milliliter-Zahl einstellen) und titriert dann mit 0,002 n ÄDTA-Lösung zu Ende. — Für die *Magnesiumbestimmung* versetzt man 10 ml der Probelösung mit 10 ml Wasser, 20 mg einer Mischung aus 50 g NaCl und 1 g Eriochromschwarz T, 5 ml Pufferlösung (siehe unten) und 2 ml 2%iger KCN-Lösung, gibt so viel der beiden ÄDTA-Lösungen hinzu, wie für Calcium verbraucht wurde, erwärmt und titriert mit 0,002 n ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag nach Blau. Man kann Magnesium auch in der gleichen Probe titrieren wie das Calcium, wenn man die Farbe des Murexids mit 3 ml Salzsäure (1:2) zerstört und anschließend 5 ml Pufferlösung und 2 ml KCN-Lösung hinzufügt. — Die *Pufferlösung vom* p_H-Wert 10,1 stellt man her aus 67,5 g NH_4Cl, 200 ml H_2O, 570 ml Ammoniak (D 0,925) und verdünnt zum Liter.

[1] Ann. Inst. nat. Rech. agronom. A, **9**, 481—497 (1958). Station d'Agronomie, Amiens (Frankreich). G. Denk

Zur Bestimmung des Wassers in metallurgischen Schlacken erhitzen K. H. Obst und H. Malissa[1] die Probe im Sauerstoffstrom auf nahezu 1500°C. Um das Wasser von anderen flüchtigen Stoffen zu trennen, wird es mit CaC_2 zu Acetylen umgesetzt. Dieses kann entweder gasvolumetrisch gemessen oder zu $CO_2 + H_2O$ verbrannt werden. Die Verbrennungsgase werden in verdünnte Natronlauge geleitet; aus der Abnahme der Leitfähigkeit ergibt sich der CO_2- und damit der Wassergehalt der Probe. — Bei der *Versuchsdurchführung* wird die Schlacke im Sauerstoffstrom im Platintiegel auf 1450°C erhitzt. Das Verbrennungsrohr besteht aus Quarzglas, es soll nie unter 300°C abgekühlt werden, da es sonst undicht wird. Die Verbrennungsgase werden über CaC_2 geleitet, welches mit Seesand im Verhältnis 5:1 gemischt ist. SO_2 und CO_2 werden in einem mit Natronasbest gefüllten U-Rohr absorbiert. Restliches SO_2 wird mit einem Kunstharzaustauscher (Levatit) oder mit Silberorthovanadat entfernt. Das Acetylen wird dann in einem mit Porzellanscherben gefüllten Porzellanrohr mit O_2 bei 1000°C verbrannt. Das gebildete CO_2 wird in der Leitfähigkeitszelle in 0,005 n Natronlauge geleitet. — Die Apparatur wird mit Substanzen bekannten Wassergehalts geeicht.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 601—603 (1959). M. P. I. für Eisenforschung, Düsseldorf. G. Denk

Die Bestimmung von Selen und Tellur in Gold- und Platinschlamm beschreibt A. N. Polukarov[1]. *1. Goldhaltiger Schlamm.* 1 g der Probe wird in 50 ml Salzsäure (2:1) unter Zusatz von 2 ml Salpetersäure bis zum Sieden erhitzt. Nach Lösung der Probe wird Selen dadurch ausgefällt, daß bei 70—90°C in 5—10 min 0,5—1 g

Hydrazinsulfat zugesetzt werden. Man erhitzt dann noch 2 min zum Sieden und verdünnt nach Abkühlen mit kaltem Wasser auf 100—120 ml, um das Gold auszufällen. Den Niederschlag von Selen und Gold filtriert man nach 20—25 min ab und wäscht ihn mit heißer Salzsäure (1:30). Im Filtrat fällt man Tellur durch Zugabe von 1—2 g Hydrazin und erhitzt 5—10 min zum Sieden; die Lösung soll dabei 2,5n bis 3n an Salzsäure sein. Den Tellurniederschlag filtriert man ab, wäscht mit heißer Salzsäure (1:30) nach und prüft im Filtrat auf Vollständigkeit der Fällung. Der Niederschlag mit Filter wird in 25—30 ml Salzsäure (2:1) unter Zusatz von 10 bis 15 Tr. Salpetersäure bis zur Lösung erhitzt. Dann verdünnt man mit heißem Wasser auf 150—200 ml, versetzt mit 2 g Harnstoff und gibt nach Abkühlen 0,5 g Kaliumjodid hinzu. Das ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfatlösung titriert und hieraus der Gehalt an Tellur berechnet. Der Selen/Gold-Niederschlag wird unter Erwärmen in 25—30 ml Salzsäure (2:1) unter Zusatz von 10—15 Tr. Salpetersäure aufgenommen und mit heißem Wasser auf 200—250 ml gebracht. Dann versetzt man mit 2 g Harnstoff und fällt das Gold in der Kälte durch Zugabe einer 1%igen Lösung von Mercaptobenzthiazol (I) in 2—3%igem Ammoniak (maximal etwa 3 g I/1 g Gold). Nach 5—15 min wird der Niederschlag von Gold und Silberchlorid abfiltriert und mit heißer Salzsäure (1:30) gewaschen. Der Gehalt an Selen im Filtrat wird nach Zugabe eines Überschusses von Thiosulfat durch Rücktitration mit Jodlösung ermittelt. *2. Platinschlamm.* 1 g Probe wird in 60—80 ml Salzsäure (2:1) unter Zusatz von 2—3 ml Salpetersäure in 5—10 min bei Siedehitze gelöst. Nach Abkühlen auf 80—90°C versetzt man mit 1,0—1,5 g Hydroxylamin und erhitzt 1—2 min zum Sieden, wobei Selen ausgefällt wird. Man läßt auf 40—70°C abkühlen, filtriert ab und wäscht mit heißer Salzsäure (1:30) nach. Der Gehalt an Selen wird wie unter 1. bestimmt. Zu dem tellurhaltigen Filtrat gibt man 10 ml Salpetersäure und erhitzt 10—15 min zur Zerstörung des überschüssigen Hydroxylamins. Nach Abkühlen auf 40—50°C versetzt man mit 5—10 ml 30%iger Eisen(III)-chloridlösung und Ammoniak, filtriert den Niederschlag von Eisentellurit und Eisenhydroxyd ab und wäscht mit kaltem Ammoniakwasser nach. Der Niederschlag wird mit heißer Salzsäure (1:2) vom Filter gelöst und Tellur durch Zugabe von Zinn(II)-chloridlösung bei 80—90°C ausgefällt. Die weitere Behandlung und Bestimmung erfolgt wie unter 1.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 905—909 (1959) [Russisch]. Elektrolyt. Kupferwerk, Pismin (UdSSR). H. Wunderlich

Die Auflösung von Mikropulvern von geschmolzenem Aluminiumoxyd und die Bestimmung von Beimengungen des Oxydes in der Lösung beschreiben N. G. Mendlina, A. A. Novoselova und R. S. Ryčkov[1]. Das geschmolzene Aluminiumoxyd wird in einem Gemisch von Orthophosphorsäure und Schwefelsäure (oder Salzsäure) gelöst. Magnesium- und Calciumoxyd werden sodann komplexometrisch bestimmt, die Bestimmung von Natrium erfolgt flammenphotometrisch. Die Empfindlichkeit der Ca- und Mg-Bestimmung beträgt $\sim 1{,}10^{-3}$ % bei 0,5 g Einwaage, der relative Fehler ~ 8%. Bei der Na-Bestimmung werden noch 1 μg Na/ml mit etwa 10% Fehler erfaßt. Durch Anwendung dieses Verfahrens kann man den Aufwand der Analyse erheblich verringern. — *Ausführung.* Man erhitzt 1 g geschmolzenes Aluminiumoxyd mit 8—10 ml Orthophosphorsäure (D 1,45) und 14—15 ml Schwefelsäure (D 1,17) auf 150—180°C bis zur glasigen Masse (20 bis 35 min), und verdampft 2mal nach Zusatz von je 5—10 ml Wasser zur Trockne. Zur Ca- und Mg-Bestimmung gibt man kochendes Wasser in kleinen Portionen zu, löst schließlich in 250—300 ml Wasser und kocht 15—20 min. Dann filtriert man, wäscht den $Al(OH)_3$-Niederschlag mit heißem Wasser und engt Filtrat und Waschwasser auf 10 ml ein. Nach Auflösen der Phosphate in Salzsäure (1:5) verdampft

man zur Trockne, löst den Rückstand in einigen Tropfen Salzsäure (1:5) und 10 ml Wasser, füllt auf 100 ml auf und titriert in aliquoten Teilen der Lösung mit 0,001 n ÄDTA-Lösung in üblicher Weise einerseits Ca allein (Murexid als Indicator), anderseits die Summe Ca + Mg (Chromdunkelblau als Indicator). — Die flammenphotometrische Na-Bestimmung kann unmittelbar in der phosphorsauren Lösung ohne Entfernung des Aluminiums erfolgen.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1293—1294 (1959) [Russisch]. O. Gautsch

Halbquantitative spektralanalytische Bestimmung einiger Elemente der Seltenen Erden in Thoriumdioxyd. Durch direkte Spektralanalyse lassen sich nach W. Trzebiałowski, A. Szaynok und P. Rozdział[1] die Seltenen Erden (La, Ce, Pr, Sm, Gd, Dy, Eu) in Thoriumdioxyd nur in Mindestkonzentrationen von 0,1 bis 0,01% feststellen. Um auch kleinere Gehalte erfassen zu können, empfehlen die Verff. die Extraktion der Lösung der Nitrate mit Tributylphosphat in einer einfachen, kontinuierlich arbeitenden Extraktionsapparatur (Abbildung und Beschreibung im Original), die einen Anreicherungsfaktor von rd. 1000 liefert. In dieser Apparatur wird die Lösung von 100 g Thoriumnitrat in 300 ml wäßriger Lösung von $NaNO_3$ + 0,5 n HNO_3 (Gesamtkonzentration der NO_3^--Ionen soll in der resultierenden Lösung 0,5 m betragen) als schwere Phase mit insgesamt 1500 ml 20%iger Lösung von Tributylphosphat in Tetrachlorkohlenstoff als leichte Phase extrahiert; die Seltenen Erden bleiben in der wäßrigen Phase, aus der man sie mit Ammoniak fällt, filtriert und zu den Oxyden verglüht. Das $Th(NO_3)_4$ geht in die organische Phase über, aus der man es mittels 0,1 n HNO_3 reextrahiert, durch Eindampfen des sauren Extrakts freisetzt und dann zur Analyse gut trocknet. Wenn es sich um die spektralanalytische Ermittlung der Größenordnung des Gehaltes an Seltenen Erden handelt, genügt eine einmalige Extraktion der zu untersuchenden Probe, die vollständige Reinigung des $Th(NO_3)_4$ benötigt dagegen 3 aufeinanderfolgende Extraktionen. — *Ausführung.* Auf diese Art ist es möglich, die Gehalte an Seltenen Erden im Konzentrationsbereich von 10^{-4} bis 10^{-5}% zu erfassen und halbquantitativ zu ermitteln.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 563—569 (1959) [Polnisch] (Mit engl. Zus.fass.) Inst. physik. Chem. Akad. Wiss., Wrocław (Polen). M. Hřivnáč

Zur quantitativen Bestimmung der vier Hauptbestandteile des Portlandzements, nämlich von *Tricalciumsilicat* (Alit), *β-Dicalciumsilicat* (Belit), *Tricalciumaluminat* und *Calcium-Aluminoferrit*, kombinieren L. E. Copeland, S. Brunauer, D. L. Kantro, E. G. Schulz und C. H. Weise[1] die Röntgenstrahlenanalyse mit der chemischen Analyse. Als charakteristische Linien für Tricalciumaluminat und Ferrit werden die bei 2,71 und 2,65 Å verwendet. Zum Vergleich der Intensitäten dient als Standard die SiO_2-Linie bei 3,14 Å. Zusammen mit dem Fe_2O_3-Gehalt der chemischen Analyse ergibt sich dann der Gehalt an den beiden Komponenten. Bei der Bestimmung von Alit und Belit tritt dadurch eine Schwierigkeit auf, daß sich die stärksten Linien der beiden Bestandteile überlagern. Als geeignet erwiesen sich Reflexe bei 2,20 und 1,77 Å; auch hier dient SiO_2 als Vergleichssubstanz. Aus den Verhältnissen dieser Linien und aus dem CaO-Gehalt ergibt sich dann die Menge der beiden Phasen, wobei jedoch vom Gesamt-CaO das Calciumoxyd aus dem Tricalciumaluminat und dem Ferrit und das freie CaO abgezogen werden müssen. Statt des Calciumoxyds kann auch der Gehalt an SiO_2 zur Berechnung verwendet werden; hierbei muß die als unlöslicher Rückstand vorliegende Kieselsäure in Abzug gebracht werden. Die Werte stimmen mit denen nach der Methode von R. H. Bogue[1] erhaltenen für Alit und Ferrit gut überein, liegen jedoch höher für Belit und niedriger für das Tricalciumaluminat. Mit der mikroskopischen Analyse erhält man nur für das Tricalciumaluminat gute Werte. Die reinen Phasen wurden durch

Mischen und Glühen der Komponenten dargestellt. Die Ferritphase entspricht ziemlich genau der Zusammensetzung $4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (Brownmillerit). Die als glasig bezeichneten Teile des Zements erweisen sich bei der Untersuchung mit Röntgenstrahlen als mikrokristallin.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1521—1530 (1959). Portland Cement Ass. Res. and Dev. Lab., Skokie, Ill. (USA). — [2] Chemistry of Portland Cement, 2. ed. Reinhold, New York 1955. G. Denk

Die Bestimmung von Bortrioxyd im Glas kann nach J. P. Williams, E. E. Campbell und T. S. Magliocca[1] durch eine *pyrohydrolytische Methode* erfolgen. Das Glaspulver wird mit U_3O_8 und Natriummetasilicat im Wasserdampfstrom auf 1300—1350° C erhitzt, wobei sich die Borsäure verflüchtigt und im Destillat mit Natronlauge bei Gegenwart von Mannit titriert werden kann. Die Methode versagt bei Gläsern mit mehr als 10% PbO, 5% ZnO oder 1% P_2O_5. Die Bestimmung, die in etwa 90 min ausgeführt werden kann, eignet sich für Gläser von 0,2—30% B_2O_3-Gehalt. — *Arbeitsweise.* Man verreibt die Glasprobe mit 3 g U_3O_8 und 0,1 g $Na_2SiO_3 \cdot 9\,H_2O$ im Achatmörser (300 mesh). Bei Gläsern mit einem Boroxydgehalt über 5% nimmt man als Einwaage 0,25 g, bei geringerem Borgehalt 0,5 g. Das Silicat ersetzt man bei Bleigläsern durch 0,2 g Chrommagnesia. Die Mischung erhitzt man im Alundum-Schiffchen (durch Erhitzen im Wasserdampfstrom auf 1300 bis 1350° C vorbehandelt) in einem Platinrohr auf 1300—1350° C und leitet so rasch Wasserdampf darüber, daß in der Minute 5,5 ± 0,2 ml Destillat anfallen. Man sammelt 5 Fraktionen von je 100 ml und titriert sie mit 0,1 n Natronlauge unter Zusatz von Mannit. Die Endpunktsanzeige erfolgt mit einem p_H-Meter, das man vor der Mannitzugabe auf p_H 5,4 einstellt. Man titriert bis zum p_H-Wert 6,8. Bei Gegenwart von Fluorid setzt man vor der Titration 2 g $CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ hinzu. Mit den Geräten und den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1560—1563 (1959). Corning Glass Works, Corning, N.Y. (USA). G. Denk

Über die Anwendung der polarographischen Adsorptionsanalyse zur Bestimmung der oberflächenaktiven Substanzen in wäßrigen Auszügen von Peloiden hat A. Górniok[1] Versuche angestellt. Die Methode besteht darin, daß der Betrag der Unterdrückung des polarographischen Maximums durch die zu untersuchende Substanz gemessen wird. Peloide verschiedener Herkunft zeigen sehr große Unterschiede in der Wirksamkeit als Maximumunterdücker, wobei sich gewisse Beziehungen zu physikalisch-chemischen Eigenschaften feststellen lassen. Inwieweit sich das Untersuchungsverfahren zur Bewertung der medizinischen Eigenschaften der Peloide eignet, soll noch untersucht werden. — *Ausführung.* Es wird das Sauerstoffmaximum und seine Unterdrückung in einer 0,001 n KCl-Lösung gemessen, die bei 25° C mit Luft gesättigt worden ist. Die Lösung gibt ein hohes, scharf entwickeltes Maximum bei −0,6 V. Man mischt 8 ml 0,001 n KCl-Lösung mit 2 ml bidest. Wasser (zur Messung des nicht unterdrückten Maximums) bzw. mit 2 ml des wäßrigen Peloidextraktes und nimmt das Polarogramm auf. Kathode ist die Quecksilbertropfelektrode (Tropfdauer 3,5 sec), Anode die gesätt. Kalomelelektrode. Der wäßrige Peloidauszug wurde hergestellt, indem man 2 g des trockenen Peloides (durch ein 2 mm-Sieb gesiebt) mit 50 ml Wasser 2 Std lang unter häufigem Schütteln stehen ließ und dann den erhaltenen Brei 10 min lang mit 3000 U/min zentrifugierte. Die schwach opalisierende überstehende Lösung wurde untersucht.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 497—501 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Akad. u. Balneolog. Inst. Poznań (Polen). A. Kurtenacker

Zur exakten Bestimmung von Bor mit Curcumin in Pflanzen prüfen R. J. Davidson und W. J. A. Steyn[1] einige bekannte Verfahren und empfehlen dann die folgende *Arbeitsweise.* 1 g des pflanzlichen Materials trocknet man 24 Std bei 65° C, verascht bei 500—550° C 6—8 Std in einem Porzellantiegel, neutralisiert den erkalteten Rückstand mit Salzsäure (1:8), gibt einen Überschuß von 1 ml hinzu, verdünnt im Meßkolben auf 200 ml und füllt die Lösung in ein Polyäthylengefäß um. Einen aliquoten Teil mit 1—5 μg B bringt man in eine Porzellanschale, die 0,06 g Na_2CO_3 enthält, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein, neutralisiert in der Kälte mit Salzsäure (1:8) gegen Phenolphthalein, gibt noch 1,2 ml im Überschuß und 4 ml Reagenslösung (siehe unten) hinzu, mischt, dampft auf dem Wasserbad bei 53 $\pm$ 2° C zur Trockne ein und hält den Rückstand noch 45 min bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen löst man mit wenig 95%igem Äthanol, filtriert durch Whatman Papier Nr. 40 in einen 100 ml-Meßkolben, wäscht mit 95%igem Äthanol und füllt damit zur Marke auf. Die Extinktion mißt man innerhalb von 3 Std bei 555 nm. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Zur *Darstellung des Reagenses* löst man 0,50 g Curcumin und 50 g krist. Oxalsäure in 500 ml 95%igem Äthanol in einem Polyäthylengefäß, erwärmt unter gelegentlichem Umschütteln 1 Std auf 50—60° C, kühlt auf — 5° C ab und filtriert durch Whatman Papier Nr. 42. Die Lösung kann nach 48 Std verwendet werden; im Kühlschrank ist sie mindestens 5 Wochen haltbar.

[1] J. South African chem. Inst. **12**, 81—86 (1959). Rhodes Univ., Grahamstown (Südafrika). G. Denk

Moderne Untersuchungsmethoden für Öle, Neutralisationspasten und Pflanzenschleime gibt L. Giménez-Estellés[1] bekannt. Diese Methoden zeichnen sich durch Kürze, Genauigkeit und Genügsamkeit mit kleinen Fettmengen aus. *1. Öle. Bestimmung des Neutralisationsverlustes.* In ein bei 100°C getrocknetes Fällungsgefäß wägt man eine dem Säuregehalt entsprechende Ölmenge ein und zwar für 3% Säure 8—25 g; für 3—6% 4—8 g; für 6—12% 2—4 g. Man löst in 50 ml Chloroform und gibt die Lösung sorgfältig durch eine Aluminiumoxydsäule (18 mm innerer Durchmesser, Füllung 20 g Al_2O_3 mit 5% Wasser teilweise desaktiviert) man wäscht mit 50 ml Chloroform und nochmals mit 15 ml nach. Die aufgefangene Chloroformlösung, die reines Öl enthält, wird abdestilliert und der Rest auf dem Wasserbad eingedampft. Aus dem Gewicht des Rückstandes wird der prozentuale Verlust errechnet. Der prozentuale Verlust entspricht, wie Tabellen beweisen, recht gut dem Neutralisationsverlust, d. h. der Summe aus Wasser, Phosphatiden und Fettsäuren. Das Aluminiumoxyd kann 3—4mal verwandt werden, dann ist es durch Calcinieren zu regenerieren. — Der *Seifengehalt im Öl* wird wie folgt bestimmt: In einem Erlenmeyer-Kolben werden 20 g Öl abgewogen. Man verdünnt mit 50 ml Aceton, das 3% Wasser enthält, schüttelt kräftig, gibt nach der Trennung der Schichten 5 Tr. Bromphenolblaulösung (0,2%ig in Aceton) zu und titriert mit 0,01 n Salzsäure in Aceton, bis die obere Schicht gelb bleibt. — *2. Neutralisationspaste* (Verseifungsprodukt von Oliven- und anderen Ölen). Sie enthält Seife, Wasser, Alkali, Öl, Pflanzenschleime und feste Verunreinigungen. Es werden vom Verf. bestimmt: a) nicht verseiftes Öl, b) Gesamtfett und c) Seife. — *a)* 5 g der Paste werden in einen Schütteltrichter übergeführt. Das Wägegefäß wird mit Alkohol ausgespült, bis das Volumen 65 ml beträgt. Dann wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und kräftig geschüttelt. Man gibt 65 ml Petroläther zu und neutralisiert evtl. vorhandene Säure mit Lauge gegen Phenolphthalein. Die Ätherschicht wird abgetrennt, und die Ausschüttelung mit Äther wird noch 2mal wiederholt. Die Ätherextrakte werden vereinigt, das Lösungsmittel wird abdestilliert und das erhaltene Öl gewogen. — *b) Zur Bestimmung des Gesamtfettes* werden 8 g abgewogen

und mit Dioxan (Gesamtmenge 50 ml) in einen Schütteltrichter übergeführt. Dann gibt man 25 ml Wasser und 10 Tr. Bromkresolgrün zu und titriert mit 3 n Salzsäure bis zur gelben beständigen Farbe. Die Fettsäuren werden dabei nicht erfaßt. Man ermittelt sie, indem man in 25 ml Äthyläther löst, schüttelt und beim Auftreten einer grünen Farbe wieder einige Tropfen Salzsäure zugibt. Die Ätherschicht gibt man in einen gewogenen Kolben. Die Wasser-Dioxanschicht wird in einem Schütteltrichter 2 mal mit Äther ausgewaschen. Dann wird eine Vakuumdestillation auf dem Wasserbad durchgeführt und die erhaltene ölige Flüssigkeit gewogen. — *c)* Die *Bestimmung der Seife* wird indirekt durch Bestimmung des Na-Gehaltes durchgeführt, wozu 5 g der Paste im Ni-Tiegel verascht werden, dann nimmt man mit Wasser auf, gibt in 20 ml n Schwefelsäure und titriert den Überschuß an Säure mit Natronlauge zurück. — *3. Pflanzenschleime.* Es werden der benzollösliche Teil, der acetonunlösliche Teil und das Lecithin bestimmt. — Das *Benzollösliche* wird bestimmt, indem man 10 g des getrockneten Pflanzenschleimes mit 50 ml Benzol versetzt, schüttelt und zentrifugiert und diese Operation mehrmals wiederholt. Der unlösliche Teil wird getrocknet und gewogen. — Zur Bestimmung des *Acetonunlöslichen* werden 2—3 g in ein Zentrifugiergläschen gewogen und in wenig Petroläther gelöst. Dann wird mit Aceton versetzt, zentrifugiert, das Aceton abgegossen und diese Operation mehrmals wiederholt. Das Zentrifugiergläschen wird getrocknet und das Unlösliche durch Wägung ermittelt. — Die *Lecithinbestimmung* wird als Phosphorbestimmung (Phosphormolybdänsäure) durchgeführt.

[1] Inform. Quím. analit. **13**, 101—107 u. 120 (1959). Ciencias Quimicas, Valencia (Spanien). IRMGARD PFITZER

Über die spektralanalytische Bestimmung von Spurenelementen in Kohle und sehr reinem Graphit berichten A. A. DEMIDOV und L. B. GORBUNOVA[1]. Spurenelemente wie Si, Fe, Mg, Al und andere werden durch Verbrennen des Graphits zusammen mit Berylliumoxyd angereichert, wobei Berylliumoxyd als Kollektor dient. Danach unterwirft man das Berylliumoxyd der Spektralanalyse. — *Ausführung.* 5 g Kohle oder Graphit werden im Achatmörser verrieben, im Porzellantiegel mit 100 mg BeO vermengt und rund 13 Std bei 800° C im Muffelofen erhitzt. Danach wird die Probe im Achatmörser zerkleinert. Je 20 mg werden analysiert und mit synthetischen Standardproben verglichen, welche sich aus Berylliumoxyd und Nitraten der Spurenelemente zusammensetzen. Als Analysenlinien dienen Al 3082,2, 3961,5 und 3092,71 Å; Mg 2852,1 Å; Fe 3020,6 Å; Si 2881,6 Å; Ca 3968,4 Å. Der relative Fehler beträgt 25—30%.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 956—957 (1959) [Russisch]. O. GAUTSCH

Bestimmung der „flüchtigen Bestandteile" von Koksen. A. DAHME und H. ECHTERHOFF[1] stellen auf Grund ausführlicher Messungen fest, daß bei der konventionellen Bestimmung der „flüchtigen Bestandteile" eines normalen Hochtemperaturkokses im wesentlichen die vom Koks ad- oder absorbierten Gase gemessen werden. Außerdem tritt ein geringer Abbrand ein, wenn er nicht durch besondere Vorsichtsmaßnahmen verhindert wird. Liegt die Bestimmungstemperatur für die „flüchtigen Bestandteile" über der Garungstemperatur des Kokses, so nimmt der Anteil chemisch gebundener Gase oder Dämpfe am Glühverlust mit steigender Temperaturdifferenz zu. Um den Glühverlust von Koksen physikalisch-chemisch sinnvoll zu interpretieren, sollte also die bisherige konventionelle Methode durch andere Verfahren ersetzt werden. Verschiedene Möglichkeiten dazu wurden in der mit 12 Abb. versehenen Originalarbeit diskutiert.

[1] Brennstoff-Chem. **40**, 337—341 (1959). Forschungsinstitut des Steinkohlenbergbauvereins, Essen. H. GARSCHAGEN